COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

166800-64

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT CINQUANTE-NEUVIÈME.

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1964.

TABLES] SEMESTRIELLES

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1964

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 NOVEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du deuxième centenaire de l'**Académie des Mines de Freiberg**, qui sera célébré à Freiberg (République démocratique allemande) le 13 novembre 1965.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Louis Leprince-Ringuet**, un Ouvrage intitulé : *La science contemporaine*;

— par M. **Albert Vandel**, *Louis Fage* (1883-1964), extrait des *Annales de Spéléologie* (Tome XIX, fascicule 2);

— par M. **Léon Moret**, *Paléontologie végétale*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *La vie et l'œuvre de Chevreul. Aperçu chronologique*, par Georges Kersaint (extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*).

2° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 30 novembre 1963. n° D 97 : (*La contribution de l'Espagne au progrès de la cosmographie et de ses techniques* 1508-1624), par M. G. de Miranda.

3° *De Humani Corporis Fabrica*, par André Vésale.

4° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A. n° 2408 : *Contribution à l'étude du processus de la fission thermique de l'uranium*-235, par Mostafa Chahrtache (Thèse, Paris); n° R 2507 : *Contribution à l'étude de la soudure des métaux par faisceau d'électrons*, par Jacques Stohr (Thèse, Paris).

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Pierre Pruvost** au nom de M. **Jean Roche** empêché, signale la présence de M. **G. V. Bogomolov**, Membre de l'Académie des Sciences de Biélorussie à Minsk (U. R. S. S.), Correspondant étranger de la Société géologique de France, spécialisé dans la mise en valeur des zones arides et en séjour à Paris pour la Conférence de l'U.N.E.S.C.O. sur les ressources en eau du monde. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Gaston Cordier** rend compte des cérémonies qui ont eu lieu à Bruxelles à l'occasion du 4e centenaire de la mort d'André Vésale et où l'Académie l'avait délégué.

M. **Henri Gaussen** rend compte de la cérémonie du 2e Centenaire de la fondation de la **Real Academia de Ciencias y artes de Barcelone** à laquelle il avait été délégué, il remet à l'Académie la Médaille qui a été frappée à cette occasion.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Biologie en vue des Applications à l'Agriculture et à l'Industrie, vacante au Conservatoire des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. *Jean Trémolières* obtient 26 suffrages, M. *Jean Tavlitzki* 21 suffrages il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Tavlitzki* obtient 40 suffrages, il y a 7 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **Jean Trémolières**.
En seconde ligne .... M. **Jean Tavlitzki**.

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre Tardi** est désigné pour représenter l'Académie au **Conseil Supérieur de la Météorologie Nationale** en remplacement de M. **Charles Maurain** empêché.

A 16 h l'Académie se forme en Comité Secret.

La Séance est levée à 17 h.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'OCTOBRE 1964.

Collection universitaire de mathématiques. *Leçons d'algèbre moderne*, par PAUL DUBREIL et MARIE-LOUISE DUBREIL-JACOTIN. Deuxième édition. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 25 cm.

L'origine de la lignée germinale chez les vertébrés et chez quelques groupes d'invertébrés, sous la direction d'ÉTIENNE WOLFF, avec la collaboration de PAUL BRIEN, ODETTE TUZET, FRANÇOISE STEPHAN-DUBOIS, HÉLÈNE CHARNIAUX-COTTON, THÉODORE LENDER et ROBERT DELAVAULT, PETER D. NIEUWKOOP, LOUIS BOUNOURE, DORIS SIMON, JEAN PASTEELS, JEAN VIVIEN, J. GAILLARD, LEROY C. STEVENS. Paris, Hermann, 1964; 1 vol. 25 cm.

Centre national d'études spatiales. *Astronautique et recherche spatiale*, rédigé sous la direction de HENRI MOUREU et MICHEL YVES BERNARD. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 24 cm.

Documents pour les Cartes des productions végétales. Série : *Généralités*, tome IV, vol. 1. *Les bioclimats du sub-continent indien et leurs types analogues dans le monde*, par V. M. MEHER-HOMJI. Toulouse, Faculté des sciences, 1963; 1 vol. 25 cm.

Carte internationale du tapis végétal, publiée par le gouvernement du Tchad : *Largeau*, par P. QUEZEL, PH. BRUNEAU DE MIRÉ et H. GILET, à l'échelle du 1/1 000 000; 1 pl. 104 cm × 71 cm.

La vie et les travaux de Maurice Caullery 1868-1958, par LUCIEN BAUDE. Douai, Éditions G. Sannier, 1964; 1 vol. 24 cm.

Histoire de Caullery, par C. THELLIEZ. Cambrai, Édition R. Trémon, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

La détection des radiations infrarouges et ses applications, par A. DAUGUET. Préface de GEORGES-ALBERT BOUTRY. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 25 cm.

Volume jubilaire dédié à Georges Petit. Supplément nº 17 à *Vie et Milieu*. Banyuls-sur-Mer, 1964 et Paris, Masson; 1 vol. 24,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A.-R 2 345. *Contribution à l'étude du réglage du débit pour les réacteurs industriels refroidis par gaz*, par BERNARD MILLIOT. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Id. Rapport C. E. A.-R 2 383. *Magnétomètre absolu à résonance magnétique nucléaire*, par ANTOINE SALVI. Rapport C. E. A.-R 2 420. *Étude théorique et réalisation d'un spectromètre bêta électrostatique sphérique*, par ROGER MORET. Grenoble, Centre d'études nucléaires, 1964; 2 fasc. 27 cm.

Hommes, formes et le nombre, par ARNAUD DENJOY. Paris, Librairie scientifique Albert Blanchard, 1964; 1 vol. 19 cm.

A Ciba foundation symposium. *Control of glycogen metabolism.* Editor, W. J. WHELAN, MARGARET P. CAMERON. London, J. and A. Churchill Ltd., 1964; 1 vol. 21 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Académie royale de Belgique. *Bulletin de la classe des sciences*, 5e série, tome L, 1964-3. *Étude comparée de différentes méthodes de perspective, une perspective curviligne*, par GEORGES BOULIGAND, ALBERT FLOCON et ANDRÉ BARRE. Bruxelles, Palais des Académies; 1 fasc. 25 cm.

Sur les caractères heuristiques, latents ou tangibles, d'œuvres mathématiques récentes, par GEORGES BOULIGAND. Separate de *Mathematicæ notæ*, vol. II, 1964. Rosario, Universidad nacional del Litoral; 1 fasc. 25,5 cm.

Sur les surfaces intégrales d'équations aux dérivées partielles d'ordre 1 *et leurs arêtes de rebroussement* (*dans un* R^3), par GEORGES BOULIGAND, in *Journal de Mathématiques.* Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 fasc. 27 cm.

La mécanique théorique des corps flexibles (1638-1788) *et les premières tentatives de spéculation fonctionnelles au* XVIIIe *siècle*, par GEORGES BOULIGAND, in *Revue d'Histoire des sciences et de leurs applications*, 1962. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24 cm.

Devant le Cosmos : accords et litiges, dans l'actuel, entre physico-théoriciens, par GEORGES BOULIGAND, in *Revue générale des sciences*, tome LXXI, n°s 3-4, 1964. Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur; 1 fasc. 24 cm.

Academy of sciences of the Estonian S. S. R. *Tartu astronomical Observatory.* Teated 9, 10, 11, 12. Tallinn, Estonian state publishing House, 1964; 4 fasc. 20 cm.

Centre national de la recherche scientifique (Paris). Centre de recherches sur les lymphomes malins (Lausanne). *Structure fine du ganglion humain normal et malin*, par W. BERNHARD et R. LEPLUS. Oxford, Pergamon Press; Paris, Gauthier-Villars; New York, Macmillan, 1964; 1 vol. 32 cm (présenté par M. Robert Courrier) (en langues française et anglaise).

Transferts électroniques intra ou inter DNA et RNA, par ANDRÉE GOUDOT. Extrait du *Cahier de Physique*, n° 161, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Homenaje al ilustre veterinario frances Gaston Ramon academico honorario. Buenos Aires, Academia nacional de agronomia y veterinaria, 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

Les prix Nobel en 1963. Stockholm, Imprimerie royale P. A. Norstedt and Soner, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Agrégats et complexes de charbon d'extraction*, par T. F. GORVBATCHEV et I. S. PATROUCHEV. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Problème de la différenciation de la production du travail social*, par VIKTOR A. PERVOUCHIN. Novosibirsk, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Jinseng et sa culture*, par E. J. GOUTNIKOVA, P. P. VOROB'EVA et I. A. BOUNKINA. Vladivostok, 1963; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Id. Filiale de Komi. *Grottes de Kanin*, par VJATCHESLAV IL'ITCH KANIVETS. Moscou, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Université de Moscou. *Thermochimie.* I. *Introduction générale à la thermométrie et à la calorimétrie*, par SERGEÏ M. SKOURATOV, VIKTOR P. KOLESOV et ADOL'F P. VOROB'EV. Moscou, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Karst and its importance in the national economy. Moscow, Office Nauka, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Modern anthropology, Publishing House of the Moscow University. Moscow, Society of naturalists, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des sciences de Biélorussie. *Plasticité et traitement des métaux par la pression.* Minsk, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Sous-groupes des groupes finis, par SERGEÏ A. TCHOUNIKIN. Minsk, 1964; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Mécanisme et cinétique de la cristallisation. Minsk, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Ponts automatiques de courants variables, par FEODOSIÏ B. GRINEVITCH. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Problèmes de paléographie et de morphogenèse dans les régions polaires et les hautes montagnes. Moscou, Institut de géographie, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Minéralogie de la région des Carpathes, par E. I. LAZARENKO, E. A. LAZARENKO, E. K. BARYCHINKOV et O. A. MALYGINA. Université de Lvov, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une hiérarchie de systèmes formels.* Note (*) de Mlle **Ayda I. Arruda** et M. **Newton C. A. da Costa**, présentée par M. René Garnier.

On étudie certaines propriétés d'une hiérarchie de systèmes formels, NF_0, NF_1, ..., NF_n, ..., NF_ω, le premier étant le système NF de Quine et les autres des systèmes inconsistants, mais apparemment non triviaux.

1. Cette Note est la continuation de plusieurs autres de l'un des auteurs ([1]), introduisant une hiérarchie de systèmes formels, NF_0, NF_1, ..., NF_n, ..., NF_ω. Dans la section 2, nous définirons ces systèmes, traitant de leurs caractéristiques les plus évidentes ([2]); dans la section 3, il sera noté qu'en renforçant les systèmes NF_i, $i \geq 1$, on peut obtenir beaucoup de résultats importants de NF_0; enfin, dans la dernière section, nous exposons quelques résultats d'incomplétabilité et d'indécidabilité relatifs à ces systèmes.

2. Prenant comme base nos calculs $\mathscr{C}_i$, $0 \leq i \leq \omega$, construisons les systèmes NF_i. Les symboles fondamentaux de NF_i sont $\supset$, &, $\vee$, $\neg$, $\forall$, $\exists$, $=$, ι,), (, $\in$ et un ensemble énumérable de variables. Les définitions du terme, de la formule, etc., sont les usuelles. La formule F est dite 0-normale si elle est stratifiée; elle est dite n-normale, $0 < n < \omega$, si elle est $(n-1)$-normale ou ne contient aucune sous-formule du type $A^{(n)}$; par extension, une formule quelconque est dite ω-normale. Les postulats de NF_i, $0 \leq i \leq \omega$, sont ceux de $\mathscr{C}_i$, $0 \leq i \leq \omega$, et les suivants :

$$(N_1^i): \quad \forall z (z \in x \sim z \in y) \supset x = y,$$
$$(N_2^i): \quad \exists y \forall x (x \in y \sim F(x)),$$

où y n'est pas libre dans $F(x)$ et où $F(x)$ est i-normale.

Théorème 1. — *Si l'on n'imposait pas la condition de normalité à la formule* $F(x)$ *de* (N_2^i), $i < \omega$, *le système* NF_i *serait trivial* ([3]).

En principe, les notions fondamentales de la théorie des ensembles sont définies en NF_i, $1 \leq i \leq \omega$, comme le fait Rosser ([4]). Cependant, il convient d'introduire quelques modifications de détail dans certaines définitions, telle, par exemple, celle de l'ensemble vide, qui, en NF_i, $1 \leq i < \omega$, doit devenir la suivante :

$$\Lambda = \hat{x} (x \neq x \;\&\; (x = x)^{(i)}).$$

Théorème 2. — *Avec les adaptations nécessaires, les théorèmes* 1 *et* 2 *de la précédente Note de M. da Costa*, Sur un système inconsistant de théorie des ensembles ([5]), *sont valables pour* NF_i, $1 < i < \omega$. *Ces théorèmes sont aussi*

valables pour NF_ω, *avec quelques exceptions évidentes (par exemple, en* NF_ω, *nous avons seulement pu établir*

$$\vdash x \cap \Lambda \subseteq \Lambda \quad \textit{et} \quad \vdash x \subseteq x \cup \Lambda.$$

THÉORÈME 3. — *Les systèmes* NF_i, $i \geq 1$, *sont inconsistants.*

En effet, on peut dériver, dans ces systèmes, le paradoxe de Russell.

THÉORÈME 4. — *Entre autres, les théorèmes* IX.5.12-IX.5.16 *du livre de Rosser, déjà mentionné, sont valables dans* NF_i, $i > 0$.

THÉORÈME 5. — *En* NF_i, $i < \omega : \vdash \forall x (x \in \Lambda)^{(i)}$.

Remarques. — 1° NF_i, $i \geq 1$, est inconsistant, mais apparemment non trivial. 2° Par la méthode de restriction des variables, on peut obtenir NF_0 dans NF_i, $i \geq 1$ (6).

3. Il paraît naturel que, dans un système de la théorie des ensembles, même inconsistant (mais non trivial), il soit possible et opportun de développer l'arithmétique élémentaire, de sorte qu'entre les propositions arithmétiques (en un sens évident) n'apparaisse pas de contradictions. Pour développer une grande partie de l'arithmétique élémentaire dans NF_i, $1 \leq i \leq \omega$, comme le fait Rosser dans son livre déjà cité pour NF_0, il suffit d'ajouter aux postulats de NF_i, $0 < i < \omega$, le suivant :

$$(\alpha_i) : \quad \forall x \forall y (x \in N_n \,\&\, y \in N_n \,\&\, x + 1 = y + 1 \supset x = y).$$

Au moyen de ce postulat peuvent se démontrer dans NF_i, $0 < i < \omega$, par exemple, les théorèmes suivants de Rosser : X.1.1-X.1.8 et X.1.13 (ce dernier avec des adaptations évidentes).

Quant à NF_ω, pour obtenir des résultats analogues, il convient d'adjoindre les postulats suivants :

$$(\alpha_\omega) : \quad \forall x \forall y (x \in N_n \,\&\, y \in N_n \,\&\, x + 1 = y + 1 \supset x = y),$$
$$(\beta_\omega) : \quad \forall x (0 \neq x + 1).$$

Nous pouvons observer, en outre, que par la méthode de restriction des variables, on peut aussi édifier l'arithmétique élémentaire dans chacun des systèmes NF_i, $i > 0$. De façon générale, les théories des relations, des nombres cardinaux et des nombres ordinaux du livre de Rosser peuvent être reproduites dans les systèmes NF_i, $i > 0$, avec des altérations raisonnables, en fortifiant convenablement ces systèmes, et en procédant directement ou à l'aide de la restriction de variables. Toutefois, NF_i, $i < \omega$, possède une algèbre élémentaire de classe identique à celle de NF_0, si l'on prend pour définition du complémentaire d'une classe α la suivante :

$$\bar{\alpha}^* = \hat{x} (x \notin \alpha \,\&\, (x \in \alpha)^{(i)}).$$

4. Dans la suite, nous supposons les NF_i, $0 \leq i \leq \omega$, suffisamment renforcés, de manière qu'on puisse y construire l'arithmétique élémentaire [par exemple, telle que dans le livre de Rosser ou le système de Robinson (7)]. Quel que soit le mode de renforcement des systèmes en question, nous

supposons aussi que les conditions de Kleene ([8]) sont satisfaites. Il est facile de définir les *propositions arithmétiques*, à partir des connecteurs propositionnels, des quantificateurs (restreints), du symbole de succession, des signes + et ×, des numéraux et des variables (restreintes). On dit qu'un système est *arithmétiquement consistant* si l'on ne peut y démontrer une proposition arithmétique et sa négation.

Notons que les théorèmes XIII, XV et XVI de Kleene ([9]) s'appliquent aux systèmes NF_i, $i \geq 0$. Donc, on a immédiatement le :

THÉORÈME 6. — *Les systèmes* NF_i, $0 \leq i \leq \omega$, *ne sont ni corrects ni complets pour le prédicat* $(y)\overline{T}_1(x, x, y)$. (Théorème de Kleene pour les systèmes NF_i.)

On a aussi le :

THÉORÈME 7. — *Si les systèmes* NF_i, $0 \leq i \leq \omega$, *sont arithmétiquement consistants, ils sont incomplets, c'est-à-dire, qu'il existe des énoncés arithmétiques (sans variables libres) tels que ni ces énoncés ni leurs négations ne sont démontrables dans* NF_i. (Théorème de Gödel-Rosser pour les NF_i.)

Un système formel est dit *intrinsèquement indécidable* si tout système plus fort que lui et arithmétiquement consistant est indécidable. Le concept de système intrinsèquement indécidable généralise, en un certain sens, la notion de système essentiellement indécidable.

THÉORÈME 8. — *Si les systèmes* NF_i, $0 \leq i \leq \omega$, *sont arithmétiquement consistants, ils sont intrinsèquement indécidables.* (Théorème de Church-Rosser pour les NF_i.)

Remarque. — Un travail ultérieur sera consacré à la recherche d'une démonstration finitiste de non-trivialité de NF_ω non renforcé, c'est-à-dire, tel qu'il est obtenu à partir de $\mathcal{D}_\omega$ en ne lui ajoutant que des postulats $(N_1^{(\omega)})$ et $(N_2^{(\omega)})$, d'une extension aux systèmes NF_i, $0 \leq i \leq \omega$, du second théorème de Gödel et de questions connexes.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

([1]) N. C. A. DA COSTA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3790; 258, 1964, p. 27, 1111, 1366 et 3144. Nous reprenons dans la présente Note les notations, conventions, etc., déjà utilisées dans les précédentes.

([2]) NF_0 et NF_1 ont déjà fait l'objet d'études dans la dernière des notes citées sous ([1]).

([3]) M. GUILLAUME a démontré que le schéma $\neg(A \,\&\, B) \supset \neg A \vee \neg B$ est valable dans $\mathcal{C}_i$, $i < \omega$ et non dans $\mathcal{C}_\omega$. Le théorème 13 de N. C. A. DA COSTA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1366, a donc pour conséquence que les systèmes τ_i, $i < \omega$ de cette dernière Note sont triviaux; or, ces systèmes sont moins forts que les systèmes résultant des systèmes NF_i, $i < \omega$ correspondants, en omettant la condition de normalité sur $F(x)$.

([4]) J. B. ROSSER, *Logic for Mathematicians*, 1953.

([5]) Dernière note citée sous ([1]).

([6]) Voir la note mentionnée sous ([5]).

([7]) S. C. KLEENE, *Introduction to Metamathematics*, 1952, p. 204.

([8]) S. C. KLEENE, *loc. cit.*, p. 298 et suiv.

([9]) S. C. KLEENE, *loc. cit.*, p. 302 et suiv.

(*Instituto de Matemática da Universidade do Paraná, Brasil.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Topologie induite par une topologie localement convexe limite inductive.* Note (*) de M. **Adrien Douady**, présentée par M. Gaston Julia.

Si $((F_i), (g_{ij}))$ est un système inductif d'espaces localement convexes, où pour $i \leq j$, g_{ij} est un isomorphisme de F_i sur un sous-espace vectoriel fermé de F_j, la topologie induite sur F_i par la topologie localement convexe limite inductive de $F = \varinjlim F_i$ ne coïncide pas nécessairement avec la topologie initiale.

1. Systèmes projectifs d'espaces vectoriels munis de bases. — Soit I un ensemble ordonné filtrant et $((X_i)_{i \in I}, (f_{ij}))$ un système projectif d'ensembles; posons

$$X = \varprojlim X_i, \qquad E_i = \mathbf{R}^{(X_i)}, \qquad E = \mathbf{R}^{(X)}.$$

On a un homomorphisme canonique d'espaces vectoriels $\lambda : E \to \varprojlim E_i$.

Pour tout $u = \sum_{x \in X_i} a_x e_x \in E_i$, on note $\operatorname{supp} u$ l'ensemble des $x \in X_i$ tels que $a_x \neq 0$, et $n(u)$ le nombre des éléments de $\operatorname{supp} u$; de même, si $u \in E$. Si $u \in E_i$ est l'image de $v \in E_j$ par l'homomorphisme $\bar{f}_{ij}$ déduit de $f_{ij} : X_j \to X_i$, on a $\operatorname{supp} u \subset f_{ij}(\operatorname{supp} v)$; d'où $n(u) \leq n(v)$ et $n(u) = n(v)$ si et seulement si f_{ij} induit une bijection de $\operatorname{supp} v$ sur $\operatorname{supp} u$.

Proposition 1. — *L'homomorphisme $\lambda : E \to \varprojlim E_i$ est injectif et son image est l'ensemble des $u = (u_i)_{i \in I}$ tels que les $n(u_i)$ soient bornés.*

Démonstration. — Soit $u = \sum a_x e_x \in E$ un élément non nul; il existe un $i \in I$ tel que les x de $\operatorname{supp} u$ aient des images distinctes dans X_i; les e_{x_i} sont alors linéairement indépendants et u a une image non nulle dans E_i, ce qui montre que λ est injectif. Si $u = (u_i) = \operatorname{Im}(\hat{u})$, les $n(u_i)$ sont bornés par $n(\hat{u})$. Si les $n(u_i)$ sont bornés, il existe un $i \in I$ tel que $n(u_i) = \sup_{j \in I} n(u_j)$, et pour $j \geq i$, f_{ij} induit une bijection f'_{ij} de $\operatorname{supp} u_j$ sur $\operatorname{supp} u_i$. On a

$$u_j = \sum_{x \in \operatorname{supp} u_i} a_x e_{f'^{-1}_{ij}(x)} \qquad \text{et} \qquad u = \lambda(\hat{u}),$$

avec

$$\hat{u} = \sum_{x \in \operatorname{supp} u_i} a_x e_{s(x)},$$

où $s(x)$ est l'élément (x_j) de X tel que $x_j = f'^{-1}_{ij}(x)$ pour $j \geq i$. Ceci démontre la proposition.

Il résulte de cette proposition que si I est un ensemble bien ordonné non dénombrable tel que pour tout $k \in I$, l'ensemble des $i < k$ soit dénombrable, ou si I est l'ensemble ordonné par inclusion des parties dénom-

brables d'un ensemble A non dénombrable, l'homomorphisme λ est un isomorphisme. On sait, en effet, que pour un tel I, toute application croissante de I dans $\mathbf{N}$ est stationnaire.

2. Dégénérescence de limites projectives et inductives. — Soit I un ensemble bien ordonné non dénombrable tel que, pour tout $k \in I$, l'ensemble S_k des $i < k$ soit dénombrable (resp. l'ensemble des parties dénombrables d'un ensemble A non dénombrable). Pour tout $i \in I$, notons X_i l'ensemble des bijections de S_i (resp. de i) sur une partie de $\mathbf{N}$ de complémentaire infini; pour $j \geqq i$, notons $f_{ij} : X_j \to X_i$ l'opération de restriction. Les applications f_{ij} sont surjectives, mais la limite projective $X = \varprojlim X_i$ est vide : en effet, un élément de X définirait une injection de I (resp. de A) dans $\mathbf{N}$.

En posant $E_i = \mathbf{R}^{(X_i)}$ et en définissant les $\bar{f}_{ij}$ comme au paragraphe 1, on obtient un système projectif d'espaces vectoriels non nuls tel que les homomorphismes $\bar{f}_{ij}$ soient surjectifs, mais que $\varprojlim E_i = E = 0$.

Soit, pour tout i, $F_i = E_i^*$ le dual algébrique de E_i, muni de la topologie faible $\sigma(F_i, E_i)$, et pour $i \leqq j$, soit g_{ij} la transposée de $\bar{f}_{ij}$. Les F_i sont des espaces localement convexes séparés et complets, et pour $i \leqq j$, g_{ij} est un isomorphisme de F_i sur un sous-espace vectoriel fermé de F_j admettant un supplémentaire topologique. Cependant, si l'on pose $F = \varinjlim F_i$, et si l'on munit cet espace vectoriel de la topologie localement convexe limite inductive, son dual tpologique $F' = \varprojlim F'_i = \varprojlim E$ est réduit à o, donc la topologie de F est la topologie grossière. En particulier, la topologie de F n'induit pas sur les F_i leur topologie initiale. Ceci répond négativement à une question de N. Bourbaki (*E. V. T.*, 1953, chap. II, § 2, n° 4, Remarque 3).

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(15, *rue André-Chénier, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sous-variétés géodésiques et asymptotiques relativement à une surconnexion.* Note (*) de Mlle **Paulette Libermann**, transmise par M. Louis Antoine.

Cette Note fait suite à une Note antérieure (1) dont elle utilise les notations. Certaines définitions, bien qu'inspirées par celles de (2), ne coïncident pas avec celles-ci. Le transport par parallélisme d'ordre supérieur conduit notamment aux champs de Jacobi. Toute sous-variété peut être rendue totalement géodésique.

Le lemme 2 de (1) peut être précisé et étendu; en effet, soit $K : I \subset R \to T(V_n)$ un champ de vecteurs sur une variété V_n, le long du chemin $\gamma = \Pi K$ [où Π est la projection $T(V_n) \to V_n$]. Si a_t est la restriction à γ d'une section a de $T^*(V_n)$, alors le scalaire

$$\lambda = \left(\frac{d^q}{dt^q}\langle a_t, K_t\rangle\right)_{t=0}$$

est déterminé par les jets $j_0^q K$ et $j_x^q a$ [où $x = \gamma(o)$]; pour $j_0^q K$ fixé, λ est une fonction linéaire de $j_x^q a$; en particulier, si $K_t = j_t^1 \gamma$, alors λ est déterminé par $j_0^{q+1}\gamma$; d'où, en désignant par $(T^q T(V_n))_x$ l'ensemble des q-vitesses sur $T(V_n)$ dont l'origine appartient à $T_x(V_n)$:

Théorème 1. — *Il existe indépendamment de toute surconnexion, une application*

$$\bar{\Lambda}_x^{q+1} : \quad (T^q T(V_n))_x \to (\varpi^q T^*(V_n))_x^*$$

induisant une application

$$\bar{\psi}_x^{q+1} : \quad T_x^{q+1}(V_n) \to (\varpi^q T^*(V_n))_x^*.$$

Comme

$$(\varpi^q T^*(V_n))^* \subset (\bar{\varpi}^q T^*(V_n))^* = \bar{T}_{q+1}(V_n),$$

on retrouve le lemme 2. Par symétrisation, on obtient l'application

$$\psi_x^{q+1} : \quad T^{q+1}(V_n) \to (T_{q+1}(V_n))_x$$

définie dans (3).

Si l'on se donne une surconnexion $\bar{S}_q$ définie par

$$\bar{\varphi}^{q+1} : \quad \bar{T}_{q+1}(V_n) \to T(V_n)$$

l'application $\bar{\varphi}_{q+1}\bar{\Lambda}^{q+1}$ associe au champ de vecteurs K un champ de vecteurs $\Theta^{q+1}(K)$ le long de γ; si $\Theta^{q+1}(K) = o$, le champ K sera dit *invariant par parallélisme*; si l'on se fixe le chemin γ, la condition $\Theta^{q+1}(K) = o$ définit un système différentiel linéaire E_q d'ordre q; à toute $(q-1)$-vitesse $Y^{q-1} \in (T^{q-1}T(V_n))_x$ correspond une solution et une seule K de E_q, telle que $j_0^{q-1} K = Y^{q-1}$; cette solution définit *le transport par parallélisme de la vitesse* Y^{q-1} ; pour une surconnexion simple, engendrée par la connexion S_1,

l'équation E_q s'écrit : $D^q K/dt^q = 0$ (où D est la dérivée covariante associée à S_1). Si $q > 1$, l'invariance par parallélisme ne se conserve pas en général si l'on effectue un changement de paramètre $t = \varphi(\tau)$. Si $K_t = j_t^1 \gamma$, on retrouve les géodésiques de $\overline{S}_q$ ou courbes telles que $\Theta^{q+1}(j_t^1 \gamma) = 0$.

La restriction de $\overline{\varphi}_{q+1} : \overline{T}_{q+1}(V_n) \to T(V_n)$ à $(\mathcal{O}^q T^*(V_n))^*$ [resp. à $T_{q+1}(V_n)$] définit une connexion holonome (resp. symétrique) qui sera appelée la *presque symétrisée* (resp. la *symétrisée*) de $\overline{S}_q$; le transport par parallélisme associé à $\overline{S}_q$ est celui associé à sa presque symétrisée. On démontre :

PROPOSITION 1. — *Si deux surconnexions holonomes définissent, quel que soit le chemin* γ, *le même transport par parallélisme, elles coïncident.*

Pour $q > 1$, $\overline{S}_q$ n'admet pas en général mêmes géodésiques que sa symétrisée. On démontre : *une surconnexion simple* $\overline{S}_q$ *admet mêmes géodésiques que sa symétrisée si et seulement si elle est engendrée par une connexion* S_1 *symétrique* (*sa presque symétrisée et sa symétrisée coïncident alors*).

A toute connexion symétrique S_1, associons la surconnexion holonome S_2 (se projetant sur S_1) telle que le déplacement par parallélisme associé à S_2 soit défini par

$$\frac{D^2 K}{dt^2} + R\left(\frac{d\gamma}{dt}, K\right)\frac{d\gamma}{dt} = 0,$$

où R est la courbure de S_1. Alors le *long des géodésiques de* S_1, *les champs de vecteurs invariants par le parallélisme associé à* S_2 *sont les champs de Jacobi de* S_1.

La surconnexion simple $\overline{S}_2$ (engendrée par S_1) et S_2 ont mêmes *géodésiques*; en particulier, d'après [1], la courbe déduite d'une géodésique de S_1 par le changement de paramètre $t = \tau^2$ est une géodésique de S_2; donc le champ de vecteurs $d\gamma/d\tau = 2t(d\gamma/dt)$ est un champ de Jacobi de S_1 (on retrouve un exemple de Milnor).

Si deux vitesses v^{q+1} et v'^{q+1}, appartenant à $T_x^{q+1}(V_n)$ définissent une même vitesse $v^q \in T_x^q(V_n)$, alors

$$\overline{\psi}_x^{q+1}(v'^{q+1}) - \overline{\psi}_x^{q+1}(v^{q+1}) \in T_x(V_n);$$

pour tout $v \in T_x(V_n)$, il existe une vitesse w^{q+1} et une seule, se projetant sur v^q, telle que $\overline{\psi}_x^{q+1}(w^{q+1}) - \overline{\psi}_x^q(v^{q+1}) = v$, d'où :

PROPOSITION 2. — *La restriction de l'application* $\overline{\psi}_x^{q+1}$ (*définie par le théorème* 1) *à l'ensemble des vitesses d'ordre* $q+1$ *induisant une même q-vitesse est un isomorphisme sur* $T_x(V_n)$, *d'où une application*

$$\rho_x^q : T_x^q(V_n) \to (\mathcal{O}^q T^*(V_n))_x^*/T_x(V_n).$$

Comme la restriction à $T(V_n)$ de l'application $\overline{\varphi}_{q+1} : \overline{T}_{q+1}(V_n) \to T(V_n)$ définissant une surconnexion est l'application identique, on retrouve que l'équation des géodésiques définit un relèvement $\Sigma^q : T^q(V_n) \to T^{q+1}(V_n)$.

Soit W une sous-variété fermée de V_n.

DÉFINITION. — *Relativement à la surconnexion* $\overline{S}_q$ *sur* V_n, *la sous-variété* W *sera appelée :*

a. Totalement géodésique (*au sens strict*) si $\overline{S}_q$ induit une surconnexion sur W [c'est-à-dire projette $\overline{T}_{q+1}(W)$ sur $T(W)$]; $\overline{S}_q$ sera alors dite *adaptée.*

b. Totalement géodésique au sens large si le relèvement $\Sigma^q : T^q(V_n) \to T^{q+1}(V_n)$, associé aux géodésiques applique $T^q(W)$ dans $T^{q+1}(W)$.

c. Totalement géodésique par symétrie si la symétrisée de $\overline{S}_q$ est adaptée.

a entraîne *b* et *c*. Comme ([3]) il y a correspondance biunivoque entre systèmes différentiels isobares symétriques Σ^q et surconnexions symétriques, si $\overline{S}_q$ est symétrique ou plus généralement admet mêmes géodésiques que sa symétrisée, alors *b* et *c* sont équivalents; pour $q = 1$, on retrouve un résultat de ([4]).

Si une surconnexion S_q est adaptée, sa projection [*cf.* ([1])] S_1 est adaptée. Inversement, si la connexion du premier ordre S_1 est adaptée, le $k^{\text{ième}}$ prolongement de S_1 relève $\overline{\omega}^{k-1}T^*(W)$ dans $\overline{\omega}^{k}T^*(W)$ pour $k = 2, \ldots, q$ et la surconnexion simple correspondante est adaptée. Or M. H. Schwartz ([4]) a montré qu'il existe toujours des connexions symétriques adaptées (Smale a montré un résultat équivalent); d'où :

THÉORÈME 2. — *Étant donnée une sous-variété fermée* W *de* V_n, *pour tout entier q, il existe des surconnexions d'ordre q, relativement auxquelles* W *est totalement géodésique* (*notamment des surconnexions simples et des surconnexions symétriques*).

En effet, la symétrisée d'une surconnexion adaptée est adaptée.

Supposons maintenant $\overline{S}_q$ *non nécessairement adaptée* (exemple : $V_n = R^n$ muni de sa structure d'espace euclidien). La restriction à $\overline{T}_{q+1}(W)$ de $\overline{\varphi}_{q+1}$: $\overline{T}_{q+1}(V_n) \to T(V_n)$ induit une application $\overline{f}^{q+1}$: $\overline{T}_{q+1}(W) \to N(W)$, où $N(W)$ est le fibré normal $(T(V_n)\,|\,W)/T(W)$; d'où une application $\overline{f}^{q+1}\,\overline{\psi}^{q+1}$: $T^{q+1}(W) \to N(W)$; l'image par $\overline{f}^{q+1}\,\overline{\psi}^{q+1}$ d'une $(q+1)$-vitesse sera appelée sa *courbure normale.* De la proposition 2, on déduit :

PROPOSITION 3 (théorème de Meusnier généralisé). — *Toutes les* $(q+1)$-*vitesses sur* W *définissant une même q-vitesse* v^q *ont même courbure normale.*

L'application $\overline{f}^{q+1}$ s'annule sur $T(W)$, d'où un morphisme de fibrés vectoriels $\overline{F}^{q+1}$: $\overline{T}_{q+1}(W)/T(W) \to N(W)$ qui sera appelé *forme fondamentale* de W relativement à $\overline{S}_q$; cette surconnexion $\overline{S}_q$ est adaptée si et seulement si $\overline{F}^{q+1} = 0$.

Appelons vitesse *asymptotique* toute q-vitesse sur W, projection d'une $(q+1)$-vitesse à courbure normale nulle [c'est-à-dire dont l'accélération appartient à $T(W)$]. On déduit de ce qui précède et de la proposition 2 :

PROPOSITION 4. — *Les vitesses asymptotiques sont les q-vitesses dont l'image dans* $\overline{T}_{q+1}(W)/T(W)$ *appartient au noyau de la forme fondamentale.*

L'image d'une vitesse asymptotique par le relèvement $\Sigma^q : T^q(V_n) \to T^{q+1}(V_n)$, *associé aux géodésiques est une* $(q+1)$*-vitesse appartenant à* $T^{q+1}(W)$.

Les *courbes asymptotiques* sont les chemins $\gamma(t)$ tels qu'en chaque point $j_t^q \gamma$ soit une vitesse asymptotique. Si W contient des géodésiques, celles-ci sont aussi des courbes asymptotiques.

Lorsque la surconnexion $\overline{S}_{q-1}$, projection de $\overline{S}_q$, est adaptée, la restriction de l'application $\overline{f}^{q+1}$ à $\overline{T}_q(W)$ étant nulle, on définit l'application $\overline{G}^{q+1} : \overline{T}_{q+1}(W)/\overline{T}_q(W) \to N(W)$ ou *forme fondamentale réduite*; $\overline{T}_{q+1}(W)/\overline{T}_q(W)$ s'identifiant à $\overset{q+1}{\otimes} T(W)$, une vitesse est asymptotique si et seulement si son image v dans la projection canonique $T^q(W) \to T(W)$ satisfait la condition $\overline{G}^{q+1}\left(\overset{q+1}{\otimes} v\right) = 0$. *Dans ce cas, ainsi que pour* $q = 1$ $\left[\textit{la forme fondamentale a alors pour source } \overset{2}{\otimes} T(W)\right]$, *une courbe asymptotique conserve cette propriété par un changement de paramètre :* chaque vitesse asymptotique engendre un élément de contact asymptotique de dimension 1.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6327.

(2) E. Feldman, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 693-698; 70, 1964, p. 600-607.

(3) Colloque International du C. N. R. S., Grenoble, 1963.

(4) M. H. Schwartz, *Acad. Brasileira de Ciencias*, 34, 1962, p. 427-444.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur une solution particulière de l'équation de Schröder*. Note (*) de MM. **Igor Gumowski** et **Christian Mira**, transmise par M. Léopold Escande.

Une équation fonctionnelle de Schröder homogène à argument non linéaire est transformée en un système d'équations de Schröder non homogènes à argument linéaire. Cette transformation est effectuée par la méthode du petit paramètre, permettant ainsi une solution de proche en proche.

Considérons le système dynamique à temps discret décrit par la récurrence non linéaire

$$x_{n+p} = \mathrm{F}(x_n, \ldots, x_{n+p-1}) \tag{1}$$

F étant une fonction analytique des variables $x_n, \ldots, x_{n+p-1}$.

Il est connu ([1]) qu'au voisinage d'un point double (ou point d'équilibre) de cette récurrence, tel que les multiplieurs correspondants S_i soient en module tous supérieurs à 1, ou tous inférieurs à 1, la solution x_n peut s'exprimer au moyen de la solution des équations de Schröder

$$\lambda_i(x_1, x_2, \ldots, x_p) = \mathrm{S}_i \lambda_i(x_0, x_1, \ldots, x_{p-1}) \qquad (i = 1, 2, \ldots, p). \tag{2}$$

On pourrait attribuer le manque de popularité de cette façon de procéder pour l'obtention des solutions de (1) au fait que les méthodes de résolution de l'équation (2) sont peu nombreuses. En particulier, la méthode du calcul de proche en proche des coefficients du développement en série entière de la fonction λ, proposée par Lattès ([1]) est généralement laborieuse.

Il serait donc bon de disposer de plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation fonctionnelle (2). De telles méthodes présenteront, d'autre part, l'avantage de rendre possible la détermination du domaine d'influence d'un point double stable de la relation (1) en cherchant les valeurs des conditions initiales qui rendent indéterminée la fonction particulière λ_i qui correspond au plus grand module de S_i ([2]).

Nous nous proposons d'adapter la méthode du petit paramètre à la résolution de la relation (2). Ce choix est motivé par le fait que, dans le cas d'équations différentielles non linéaires compliquées, la méthode conduit à la résolution de proche en proche d'équations plus simples.

La solution de l'équation de Schröder homogène avec argument linéaire étant évidente, on peut se ramener à la résolution d'équations de Schröder, à argument linéaire, comportant un deuxième membre. Il suffit donc de construire la solution particulière d'une équation de Schröder non homogène.

Afin d'illustrer cette méthode, nous nous limiterons à l'équation de Schröder relative à une récurrence non linéaire du premier ordre

$$\lambda(x_{n+1}) = \mathrm{S}\,\lambda(x_n), \tag{3}$$

avec

$$x_{n+1} = Sx_n + \varepsilon g(x_n) \qquad (S \neq 0 \text{ et } 1), \tag{4}$$

ε étant le petit paramètre, $g(x_n)$ une fonction analytique dont le développement en série de Mac Laurin ne fait pas intervenir de termes linéaires en x_n.

Cherchons la solution de (3) sous forme d'une série

$$\lambda = \lambda_0 + \varepsilon\lambda_1 + \varepsilon^2\lambda_2 + \ldots. \tag{5}$$

La relation (3) devient

$$\lambda_0(x_{n+1}) + \varepsilon\lambda_1(x_{n+1}) + \varepsilon^2\lambda_2(x_{n+1}) + \ldots = S[\lambda_0(x_n) + \varepsilon\lambda_1(x_n) + \varepsilon^2\lambda_2(x_n) + \ldots], \tag{6}$$

avec

$$\lambda_i(x_{n+1}) = \lambda_i(Sx_n) + \varepsilon\lambda'_i(Sx_n)g(x_n) + \frac{\varepsilon^2[g(x_n)]^2}{2!}\lambda''_i(Sx_n) + \ldots \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots). \tag{7}$$

En identifiant dans la relation (6) les termes de même degré en ε, nous aboutissons à un système d'équations solubles de proche en proche

$$\left\{\begin{array}{l} \lambda_0(Sx_n) = S\lambda_0(x_n), \\ \lambda'_0(Sx_n)g(x_n) + \lambda_1(Sx_n) = S\lambda_1(x_n), \\ \dfrac{\lambda''_0(Sx_n)[g(x_n)]^2}{2!} + \lambda'_1(Sx_n)g(x_n) + \lambda_2(Sx_n) = S\lambda_2(x_n), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right. \tag{8}$$

La solution de la première équation (8) est évidente :

$$\lambda_0 = Cx_n.$$

Pour le problème envisagé, $C = 1$ [3].

Les autres équations sont des équations de Schröder, à argument linéaire, comportant un deuxième membre. Elles ont la forme

$$\lambda(Sx_n) = S\lambda(x_n) + h(x_n). \tag{9}$$

Supposons que $h(x_n)$ soit développable en série de Mac Laurin et considérons le cas général

$$\lambda(Sx_n) = S\lambda(x_n) + \sum_{k=0}^{\infty} a_k x_n^k. \tag{10}$$

Considérons d'abord un terme de la série apparaissant dans (10).

Pour $k \neq 1$, la méthode des coefficients indéterminés permet d'avoir une solution particulière de la forme :

$$\frac{a_k x_n^k}{S^k - S}. \tag{11}$$

Lorsque $k = 1$, nous nous trouvons en présence d'un cas analogue à celui qui se présente pour les termes séculaires des équations différentielles

ordinaires. On peut facilement vérifier que

$$a_1 \frac{x_n \log x_n}{\mathrm{S} \log \mathrm{S}} \tag{12}$$

est la solution cherchée.

Une solution particulière de l'équation (10) peut donc s'écrire :

$$\lambda(x_n) = \frac{a_0}{1-\mathrm{S}} + a_1 \frac{x_n \log x_n}{\mathrm{S} \log \mathrm{S}} + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{a_k}{\mathrm{S}^k - \mathrm{S}} x_n^k. \tag{13}$$

On peut constater, d'autre part, que la solution générale de la relation (10) sans deuxième membre, ajoutée à l'expression (13) est encore solution de l'équation (10).

Pour le cas envisagé, en tenant compte de l'hypothèse faite sur $g(x_n)$, k est supérieur ou égal à 2, et le terme (12) n'intervient pas.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(¹) S. Lattes, *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 3e série, 3, p. 75-124.

(²) C. Mira, *Méthode de détermination du domaine de stabilité asymptotique d'un point double d'une récurrence non linéaire* (Communication présentée à l'« International Symposium on Sensitivity Analysis », Dubrovnik, septembre 1964).

(³) S. Lattes, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 39, 1907, p. 309-345.

(*Laboratoire de Génie Electrique*, 2, *rue Camichel, Toulouse, France* et *Université Laval, Québec, Canada.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Indépendance limite uniforme d'un quantile et des valeurs extrêmes d'un échantillon.* Note (*) de M. **Alex Rosengard**, présentée par M. Paul Lévy.

Établissement d'un résultat sur l'indépendance limite d'un quantile et des valeurs extrêmes non lié à l'existence de lois-limites réduites pour ces statistiques.

On utilise dans la suite les abréviations suivantes : v. a. pour variables aléatoires, f. r. pour fonction de répartition.

Dans ([1]), S. M. Berman a montré que si les valeurs extrêmes avaient une loi-limite réduite, et si l'on supposait $F(x)$ munie d'une densité de probabilité, la loi-limite jointe du quantile et des valeurs extrêmes montrait l'indépendance limite de ces statistiques. Nous proposons de montrer ici un résultat plus général faisant intervenir la notion d'indépendance limite uniforme [*voir* ([2]) et ([3])].

Théorème. — *Dans un échantillon, les valeurs extrêmes sont asymptotiquement uniformément indépendantes du quantile expérimental d'ordre k, avec $0 < k < 1$.*

Nous désignerons par $X_1, \ldots, X_r, \ldots, X_n$ l'échantillon ordonné en valeurs croissantes, avec $(r/n) \leq k < (r + 1/n)$.

Nous allons calculer

$$\Phi(x_1, x_r, x_n) = \text{Prob}\begin{bmatrix} X_n < x_n \\ X_r < x_r \\ X_1 \geq x_1 \end{bmatrix}$$

et montrer que

$$E_n = \Phi(x_1, x_r, x_n) - \Phi(-\infty, +\infty, x_n)\,\Phi(-\infty, x_r, +\infty)\,\Phi(x_1, +\infty, +\infty) \underset{u}{\to} 0$$

uniformément $(\underset{u}{\to})$ pour tout x_1, x_r, x_n.

On voit facilement que

$$\Phi(x_1, x_r, x_n) = (F(x_n) - F(x_1))^n \frac{n!}{(r-1)!\,(n-r)!} \int_0^{\frac{F(x_r) - F(x_1)}{F(x_n) - F(x_1)}} v^{r-1}(1-v)^{n-r}\,dv$$

à condition de prendre $x_1 \leq x_r \leq x_n$.

On a donc

$$E_n = \frac{n!}{(r-1)!\,(n-r)!}\left[[F(x_n) - F(x_1)]^n \int_0^{\frac{F(x_n) - F(x_1)}{F(x_r) - F(x_1)}} v^{r-1}(1-v)^{n-r}\,dv \right.$$
$$\left. - [F(x_n)]^n [1 - F(x_1)]^n \int_0^{F(x_r)} v^{r-1}(1-v)^{n-r}\,dv \right].$$

On a montré dans ([3]) que

$$[F(x_n) - F(x_1)]^n - [1 - F(x_1)]^n [F(x_n)]^n \underset{u}{\to} 0.$$

Il revient donc au même de montrer que

$$G_n = [F(x_n)]^n [1 - F(x_1)]^n \int_{F(x_r)}^{\frac{F(x_r)-F(x_1)}{F(x_n)-F(x_1)}} v^{r-1}(1-v)^{n-r}\,dv \underset{u}{\to} 0.$$

Pour le voir, il suffit d'observer que

$$\left| \int_{F(x_r)}^{\frac{F(x_r)-F(x_1)}{F(x_n)-F(x_1)}} v^{r-1}(1-v)^{n-r}\,dv \right| \leq \max_{\substack{x_r \\ x_1 \leq x_r \leq x_n}} \left| \frac{F(x_r)-F(x_1)}{F(x_n)-F(x_1)} - F(x_r) \right| \max_{0 \leq v \leq 1} [v^{r-1}(1-v)^{n-r}].$$

Or

$$\max_{0 \leq v \leq 1} [v^{r-1}(1-v)^{n-r}] = \frac{(r-1)^{r-1}(n-r)^{n-r}}{(n-1)^{n-1}},$$

$$\max_{x_1 \leq x_r \leq x_n} \left| \frac{F(x_r)-F(x_1)}{F(x_n)-F(x_1)} - F(x_r) \right| = \sup[F(x_1),\ 1 - F(x_n)].$$

En transformant $(n!/[(r-1)!\,(n-r)!]$ par la formule de Stirling, on voit que

$$|G_n| \leq \sup[F(x_1),\ 1-F(x_n)]\,[F(x_n)]^n [1-F(x_1)]^n \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{n}{(n-r)\,(r-1)} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Comme $r/n \to k$, quand $n \to \infty$, avec $0 < k < 1$,

$$|G_n| \leq \sqrt{n}\,[2\pi k(1-k)]^{-\frac{1}{2}} \sup[F(x_1),\ 1-F(x_n)]\,[F(x_n)]^n [1-F(x_1)]^n.$$

Or

$$[F(x_n)]^n [1-F(x_n)] \leq \frac{1}{ne},$$

$$[1-F(x_1)]^n F(x_1) \leq \frac{1}{ne},$$

donc

$$|G_n| \leq \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{e} [2\pi k(1-k)]^{-\frac{1}{2}},$$

ce qui démontre le résultat énoncé.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) S. M. Berman, *The asymptotic independence of the sample quantile and the sample extreme-value*, Techn. Rep., 22, Dep. of Ind. and Manag. Eng., Columbia Univ., 1961.

(2) J. Geffroy, *Contribution à la théorie des valeurs extrêmes* (*Rev. Inst. Stat. Univ. de Paris*, fasc. 3-4, 1958; fasc. 1, 1959).

(3) A. Rosengard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5786.

(3, *rue Marié-Davy, Paris*, 14e.)

ERRATUM

(*Comptes rendus* du 3 août 1964.)

Note présentée le même jour, de M. *Georges Bouligand*, Étude comparée de quelques groupements de problèmes :

Page 966, dans III.2, 8e ligne, *au lieu de* rien à ignorer, *lire* rien ignorer.
» » 9e ligne, *au lieu de* prévoir leur aptitude, *lire* présumer d'une aptitude.



ÉLASTICITÉ. — *Sur un théorème d'existence applicable à certains problèmes de diffraction d'ondes élastiques.* Note (*) de M. **Fernand Parsy**, présenté par M. Henri Villat.

Soit un milieu élastique, homogène, indéfini, rapporté à un trièdre trirectangulaire $Oxyz$. Si les composantes du déplacement au point (x, y, z) sont de la forme $u(x, y)\,e^{ikt}$, $v(x, y)\,e^{ikt}$, o (k, constante réelle; t, le temps), les équations de Lamé sont équivalentes au système suivant :

$$(1)\qquad \begin{cases} a.\,\Delta\Omega + \sigma^2\Omega = 0, & u = -\Omega_y - \Theta_x; \\ b.\,\Delta\Theta + \tau^2\Theta = 0, & v = \Omega_x - \Theta_y, \end{cases}$$

où l'on a posé

$$\mu\sigma^2 = \rho k^2,\qquad (\lambda + 2\mu)\,\tau^2 = \rho k^2,\qquad \sigma^2\Omega = u_y - v_x,\qquad \tau^2\Theta = u_x + v_y$$

(λ, μ et ρ sont positifs et désignent respectivement, les coefficients de Lamé et la densité).

M. Roseau ([3]) a établi le théorème d'unicité suivant :

Il existe au plus une solution Ω, Θ, u, v définie dans l'extérieur (B_e) d'une courbe fermée bornée $\mathcal{B}$ telle que :

a. $\Theta = \Theta_0 + \Theta_1$, $\Omega = \Omega_0 + \Omega_1$, où Θ_0 (resp. Ω_0) sont des solutions données de (2 *b*) (resp. 2 *a*) et Ω_1, Θ_1 satisfont aux conditions de radiation

$$(2)\qquad \lim_{R\to\infty}\int_{C(R)}\left|\frac{\partial\Theta_1}{\partial r} - i\tau\,\Theta_1\right|^2 ds = 0;\qquad \lim_{R\to\infty}\int_{C(R)}\left|\frac{\partial\Omega_1}{\partial r} - i\sigma\Omega_1\right|^2 ds = 0,$$

$C(R)$, cercle de centre O; rayon R; $\partial/\partial r$, dérivée radiale; σ, $c > 0$.

b. $u = v = 0$ sur $(\mathcal{B})$.

On se propose d'en établir l'existence.

Si l'on pose

$$\vec{U} = (\Theta_1, \Omega_1),\qquad \vec{U}_0 = (-\Theta_0, -\Omega_0),$$

le système (1) se met sous la forme :

$$\Delta\vec{U} + \Lambda\vec{U} = 0,\qquad \text{où}\quad \Lambda = \begin{pmatrix} \tau^2 & 0 \\ 0 & \sigma^2 \end{pmatrix}$$

et les conditions à la frontière s'écrivent

$$B_Q\vec{U}(Q) = \vec{\gamma}(Q),\qquad \text{où}\quad \vec{\gamma}(Q) = B_Q\vec{U}_0(Q)$$

et

$$B_Q = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial}{\partial n} & \dfrac{\partial}{\partial s} \\ -\dfrac{\partial}{\partial s} & \dfrac{\partial}{\partial n} \end{pmatrix},$$

$\partial/\partial n$, dérivée suivant la normale en Q à $(\mathcal{B})$ dirigée vers (B_e) $\partial/\partial s$, dérivée tangentielle, la tangente orientée faisant un angle de $+\pi/2$ avec $\vec{n}$.

$B_Q \vec{V}(Q)$ continue höldérienne sur $(\mathcal{B})$ et $\overline{B_Q \vec{V}(P)}$ continue à la traversée de $(\mathcal{B})$.

A l'aide de ces propriétés et de la formule

$$\iint_B (\vec{U}.\Delta\vec{V} - \vec{V}.\Delta\vec{U})\, dS_N = \int_{\partial B} (\vec{U}.B_Q\vec{V} - \vec{V}.B_Q\vec{U})\, ds_Q$$

$\big($B, domaine borné, de frontière ∂B régulière, $\vec{U}, \vec{V}$ de classe C^2 dans B$\big)$ appliquée à $\vec{V}(N)$, donné par (6),

$$\vec{U}(P, N) = (G_1(PN), G_2(PN)), \qquad \text{où} \quad P \in B_e,$$

et étendue à B_i, on voit que

$$M\vec{\varphi} = B_Q \vec{V}(Q) \in H.$$

On établit alors les lemmes suivants :

Lemme 1. — *L'application linéaire* M de Φ *sur* H *est biunivoque.*

Lemme 2. — *Si* $\vec{\eta} \in H, \bar{\vec{\eta}} \in H$.

Lemme 3. — *Si l'on pose*

$$(\vec{\alpha}, \vec{\beta}) = \int_{\mathcal{B}} \vec{\alpha}(s).\vec{\beta}(s)\, ds,$$

on a, pour $\vec{\varphi} \in \Phi$, Im $(\vec{\varphi}, \overline{M\vec{\varphi}}) \geq 0$, *l'égalité n'ayant lieu que pour* $\vec{\varphi} = 0$.

Soient alors $\{\vec{\varphi}_i\}$ et $\{M\vec{\varphi}_i\}$ des bases (finies) de (Φ) et (H).

Lemme 4. — *La matrice* C, *d'éléments* $c_{ik} = (\vec{\varphi}_i, M\vec{\varphi}_k)$, *dite « de capacité »* [4], *est symétrique.*

Lemme 5. — *La matrice* C *est non singulière.*

Cette dernière propriété permet de construire la solution. Si $\vec{\eta}^*$ est l'unique fonction de (H), telle que

$$(-\vec{\gamma} - \vec{\eta}^*, \vec{\varphi}) = 0, \quad \forall \vec{\varphi} \in \Phi,$$

l'équation déduite de (D) en prenant pour second membre : $-\vec{\gamma} - \vec{\eta}^*$ admet des solutions $\vec{\mu}(s)$. Si, en outre, on pose $M\vec{\varphi}^* = \eta^*$ $\big(\vec{\varphi}^* \in \Phi$ est unique$\big)$,

$$\vec{U}(P) = \vec{U}_1(P) + \vec{V}_1(P)$$

$\big[$où $\vec{U}_1(P)$ est défini par (5) avec $\vec{m} = \vec{\mu}$ et $\vec{V}_1(P)$ par (6), avec $\vec{\varphi} = \vec{\varphi}^*\big]$ vérifie bien toutes les conditions du problème (2), (3) et (4).

Remarque. — La non-unicité possible de $\vec{\mu}$ ne contredit pas le théorème d'unicité. En effet, $\vec{V}_1(P)$, comme $\vec{\eta}^*$ et $\vec{\varphi}^*$, ne dépend que de $\vec{\gamma}$. L'unicité de $\vec{U}$ revient donc à vérifier que

$$\overrightarrow{v(P)} = \int_{\mathcal{B}} G(P, Q)\, \vec{\nu}(Q)\, ds \equiv 0, \quad \forall P \in B_e \qquad \text{pour } \vec{\nu} \in H.$$

Dans l'hypothèse où $(\mathcal{B})$ est sans point double, à tangente et courbure continues et $\vec{\gamma}(Q)$ continue höldérienne sur $(\mathcal{B})$, on a le résultat suivant :

Il existe une solution $\vec{U} = (\Theta_1, \Omega_1)$, *définie dans* B_e, *de* :

(3) $$\Delta\vec{U} + A\vec{U} = 0 \quad \textit{dans } B_e,$$

(4) $$B_Q\vec{U}(Q) = \vec{\gamma}(Q) \quad \textit{sur } (\mathcal{B})$$

dont les composantes vérifient les conditions de radiation (2).

On recherche les solutions sous la forme :

(5) $$\vec{U}(P) = \int_{\mathcal{B}} G(P, Q)\,\vec{m}(Q)\,ds, \qquad \text{où } G(P, Q) = \begin{pmatrix} G_1 & 0 \\ 0 & G_2 \end{pmatrix},$$

avec

$$G_1 = \frac{i}{4} H_0^{(1)}(\tau r), \qquad G_2 = \frac{i}{4} H_0^{(1)}(\sigma r), \qquad r = PQ, \qquad Q \in \mathcal{B},\ P \in B_e.$$

Q_0 étant un point donné de $\mathcal{B}$, on forme

$$B_{Q_0}\vec{U}(P) = \int_{\mathcal{B}} B_{Q_0} \circ G(P, Q)\,\vec{m}(Q)\,ds$$

où, dans $B_{Q_0} \circ G(P, Q) = K_{Q_0}(P, Q)$, les dérivations $\partial/\partial n_0$ et $\partial/\partial s_0$ sont prises en P. Si l'on fait tendre P vers Q_0, dans B_e, on obtient le système intégral singulier du type de Cauchy [2]

(D) $$\frac{1}{2}\vec{m}(Q_0) - \int_{\mathcal{B}} K_{Q_0}(Q_0, Q)\,\vec{m}(Q)\,ds = -\vec{\gamma}(Q_0)$$

de système homogène adjoint [2]

(D_0^*) $$\frac{1}{2}\vec{p}(Q_0) - \int_{\mathcal{B}}' K_Q(Q_0, Q)\,\vec{p}(Q)\,ds = 0,$$

où

$${}^tK_Q(Q_0, Q) = {}^t(B_Q \circ G(Q_0, Q)).$$

Si l'on se borne aux solutions de (D) et (D_0^*), continues höldériennes sur $\mathcal{B}$ et de même classe que $\vec{\gamma}$, on peut appliquer l'alternative de Fredholm [2].

Dans le cas où (D_0^*) admet des solutions non triviales, on étudie, suivant une idée de Müller [1], les relations entre les espaces vectoriels (Φ) et (H) des solutions respectives de (D_0^*) et (D_0).

Pour cela, on définit

(6) $$\vec{V}(P) = \int_{\mathcal{B}}' K_Q(P, Q)\,\vec{\varphi}(Q)\,ds, \qquad \vec{\varphi} \in \Phi, \qquad P \in B_e \quad (\text{ou } B_i)$$

qui est solution de (3), dont les composantes vérifient les conditions (2) et telle que :

$$\vec{V}_+(Q_0) = \lim_{\substack{p \to Q_0 \\ p \in B_e}} \vec{V}(P) = \vec{\varphi}(Q_0), \qquad \vec{V}_-(Q_0) = \lim_{\substack{p \to Q_0 \\ p \in B_i}} \vec{V}(P) = 0,$$

Or, $\vec{\nu} \in H$ entraîne $B_{Q_0}\vec{\varphi}_+(Q_0) = 0$, donc $\overrightarrow{\varphi(P)} \equiv 0$ dans (B_e) d'après le théorème d'unicité. Une autre manière d'exprimer ce fait est la suivante :

$$(D'') \quad \text{et} \quad \int_{\mathcal{B}} G(Q_0 Q)\, \vec{\nu}(Q)\, ds = 0$$

ont les mêmes solutions continues höldériennes sur $(\mathcal{B})$.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) C. Müller, *Math. Z.*, 56, n° 1, 1952, p. 80-83.

(2) Mushkhelishvili, *Singular integral equations*, Noordhoff, 1953.

(3) M. Roseau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1780; *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 173-179.

(4) H. Weyl, *Math. Z.*, 55, n° 2, 1952.

PLASTICITÉ. — *Remarques sur l'étude de la répartition des contraintes sous un poinçon dans le cas de la symétrie axiale.* Note (*) de MM. **Bernard Montel, Robert Nègre, Robert Sibille** et **Pierre Stutz**, présentée par M. Albert Caquot.

La répartition des contraintes dans un état d'équilibre limite de révolution, pour un milieu cohérent et pesant est décrite par le système (1) dans les axes Ozr (*fig.* 1) [(*cf.* [1] et [2])]. Oz est l'axe de révolution orienté vers la verticale descendante.

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \xi}{\partial r} + \mathrm{tg}(\varphi_1+\mu)\dfrac{\partial \xi}{\partial z} = \mathrm{A}, \\ \dfrac{\partial \eta}{\partial r} + \mathrm{tg}(\varphi_1-\mu)\dfrac{\partial \eta}{\partial z} = \mathrm{B}, \end{cases}$$

avec

$$\mathrm{A} = -\frac{1}{2r}\,\frac{\sin(\varphi_1+\mu) - \varkappa\sin(\varphi_1-\mu)}{\cos(\varphi_1-\mu)} + \frac{\gamma\cos(\varphi_1-\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi_1+\mu)},$$

$$\mathrm{B} = \frac{1}{2r}\,\frac{\sin(\varphi_1-\mu) - \varkappa\sin(\varphi_1+\mu)}{\cos(\varphi_1+\mu)} - \frac{\gamma\cos(\varphi_1+\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi_1-\mu)};$$

γ, poids spécifique du matériau;
φ_1, angle de la contrainte principale majeure avec Or;

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}(\xi-\eta); \qquad \varkappa = \pm 1.$$

Il est intéressant d'écrire ce système dans les axes xSy (*fig.* 2), Ox orienté vers la verticale descendante.

On a

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \xi}{\partial x} + \mathrm{tg}(\varphi+\mu)\dfrac{\partial \xi}{\partial y} = \mathrm{A}_1, \\ \dfrac{\partial \eta}{\partial x} + \mathrm{tg}(\varphi-\mu)\dfrac{\partial \eta}{\partial y} = \mathrm{B}_1, \end{cases}$$

avec

$$\mathrm{A}_1 = \frac{-\gamma\sin(\varphi-\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi+\mu)} + \varkappa_{\mathrm{B}}\,\frac{\cos(\varphi+\mu) - \varkappa\cos(\varphi-\mu)}{2(y+a)\cos(\varphi+\mu)},$$

$$\mathrm{B}_1 = \frac{\gamma\sin(\varphi+\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi-\mu)} + \varkappa_{\mathrm{B}}\,\frac{\cos(\varphi-\mu) - \varkappa\cos(\varphi+\mu)}{2(y+a)\cos(\varphi-\mu)};$$

où

$$\varkappa_{\mathrm{B}} = 1 \text{ ou } 0; \qquad \varkappa = \pm 1; \qquad a = \mathrm{OS} > 0;$$

φ, angle de la contrainte principale majeure avec Ox.

L'intérêt de cette transformation réside en ce que l'hypothèse $\varkappa_{\mathrm{B}} = 0$ nous ramène formellement au cas de l'équilibre plan décrit au moyen des variables de Sokolovsky [*cf.* [3]]. Cette remarque permet de simplifier la

programmation des calculs à l'ordinateur en utilisant un seul programme général pour les problèmes de révolution et les problèmes plans.

Appliquons ces généralités au problème du poinçon de révolution. $OS = a$ est le rayon du poinçon. Le long de Sy est appliquée une charge uniforme et normale d'intensité q. Sous le poinçon, on admet la condition

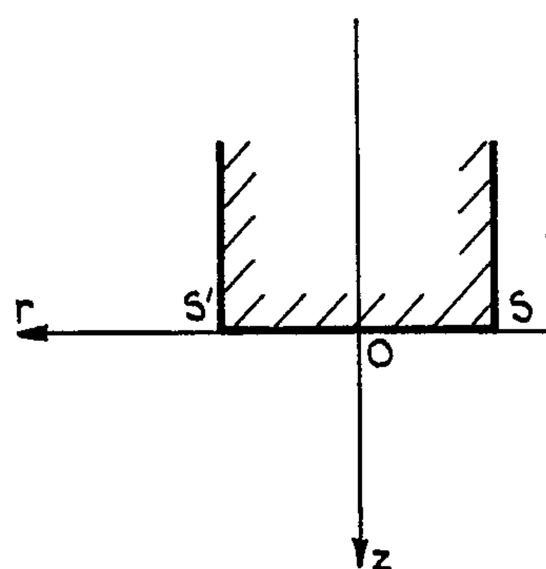


Fig. 1.

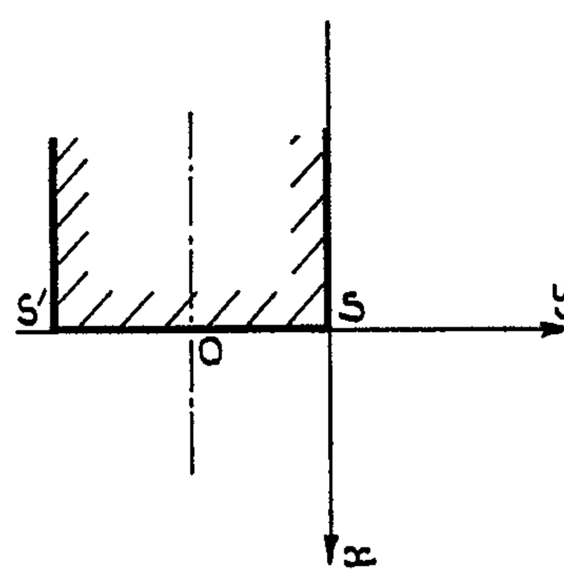


Fig. 2.

frontière $\varphi = \pi/2$. Le schéma de la solution comporte trois zones, la deuxième zone correspondant à une singularité du type de Prandtl [*cf.* (1) et (4) qui ont étudié la question numériquement]. Leurs conclusions présentent des écarts sensibles. Eu égard à l'importance pratique de la question, nous avons cru faire œuvre utile en reprenant l'étude et en cherchant à expliquer l'origine des écarts constatés.

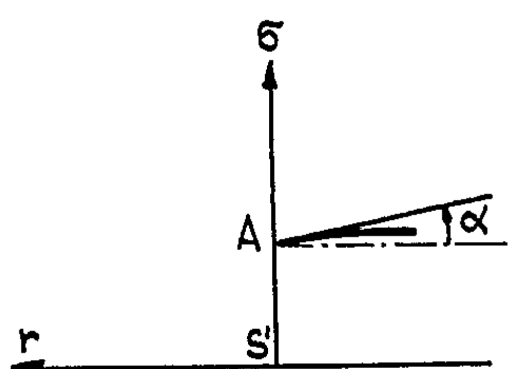


Fig. 3.

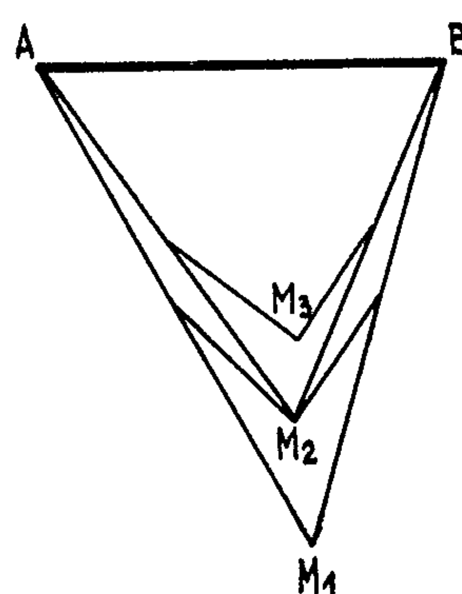


Fig. 4.

1. *Étude locale au point* S (axes O*rz*). — Cette étude utilise la méthode des développements limités, due à MM. Kravtchenko et Sibille [*cf.* (5) et (6)]. Notons qu'elle donne une solution rigoureuse du problème sous forme de développements tayloriens.

Dans la zone I (*fig.* 1) nous avons un problème classique de Cauchy et la solution correspondante est donnée en (4).

Pour la solution dans la zone II nous avons utilisé les formules explicites, données en (7). Il est ensuite facile de passer dans la zone III. Une application numérique au cas où

$$a = 0{,}5\ \text{m}; \quad q = 0{,}2\ \text{t/m}^2; \quad \rho = 30^\circ; \quad \gamma = 1{,}6\ \text{t/m}^3;$$
$$c = 0; \quad \varkappa = +1; \quad \sigma_0 = 1\ \text{t/m}^2.$$

donne pour la répartition de la contrainte moyenne sous le poinçon

$$(3) \quad \text{Log}\frac{\sigma}{\sigma_0} = 0{,}8969 - 11{,}1377\,(r - 0{,}5) - 113{,}8778\,(r - 0{,}5)^2 + \text{O}[(r - 0{,}5)^3];$$

σ est la contrainte moyenne définie par $\sigma = \sigma_0\, e^{\varkappa\rho(\xi+\eta)}$, où σ_0 est la contrainte de référence.

La formule (3) permet de définir rigoureusement la pente de la tangente et la courbure de la courbe Γ : $\sigma = \sigma(r)$ (*fig.* 3) au point A : SA $= \sigma(0{,}5)$; on trouve numériquement

$$\frac{d\sigma}{dr} = -27{,}33, \qquad \text{soit} \quad \text{tg}\,\alpha = 27{,}33;$$

$$\frac{d^2\sigma}{dr^2} = -254{,}45.$$

Le rayon de courbure de Γ en A est 8,26 m. A l'échelle du graphique, il est très grand et la courbe en A est pratiquement confondue avec la tangente. La concavité est tournée vers les z positifs.

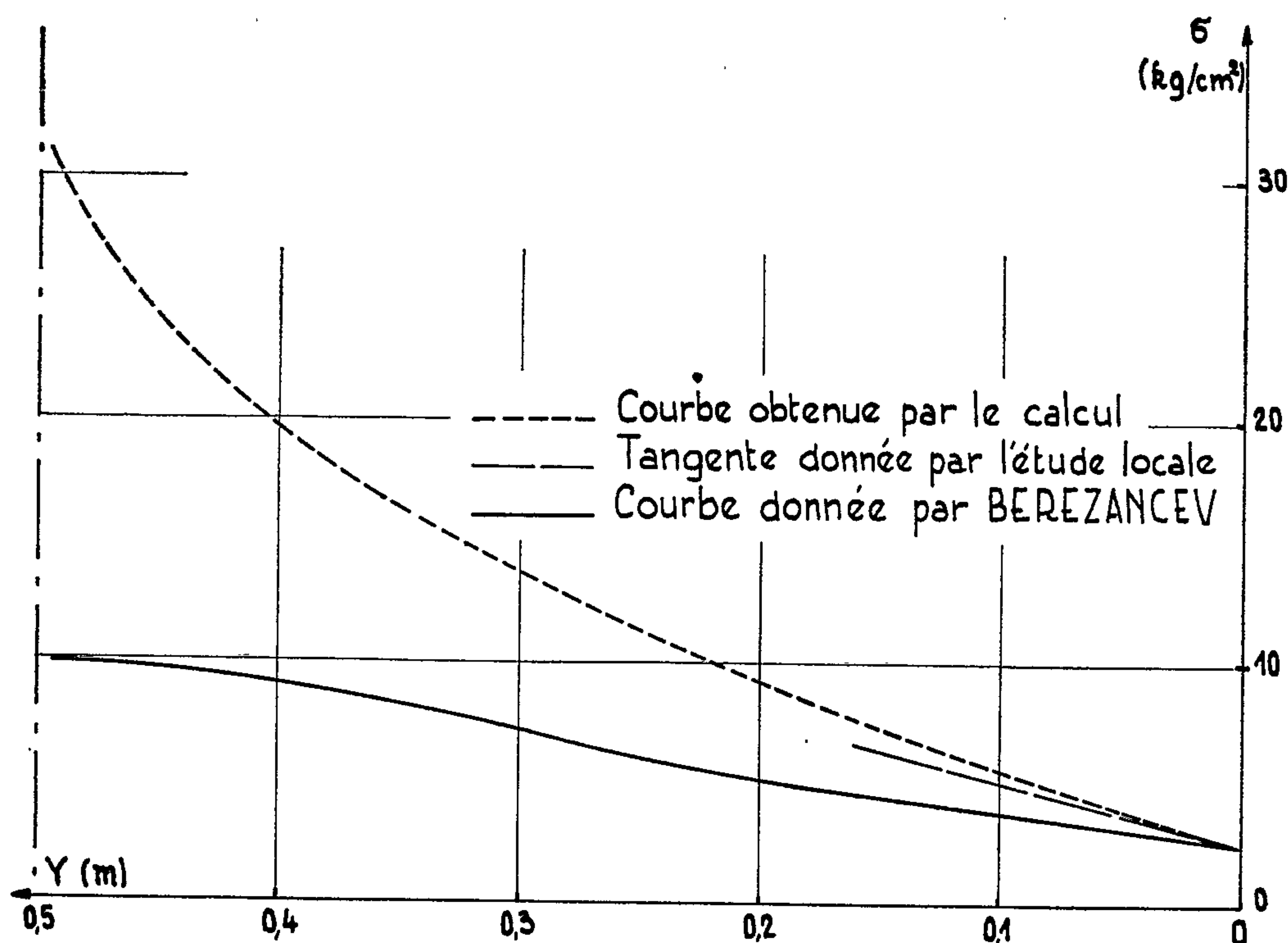


Fig. 5. — Courbe de répartition de la contrainte moyenne sous le poinçon.

Ces conclusions permettent d'expliquer les écarts entre les données numériques de ([1]) et ([4]) d'une part, les valeurs ci-dessus d'autre part. On sait que la construction point par point d'une courbe Γ définie par une équation différentielle, au moyen de la méthode des différences finies se heurte à des difficultés dans la région où la courbure de Γ est petite. Il faut alors utiliser un pas d'intégration K assez petit, sinon on s'expose au risque de commettre une erreur sur le signe de la courbure. Or il est difficile de se rendre compte numériquement de la valeur de cette courbure. Seule une discussion *a priori* — que justement la méthode de ([6]) permet de faire — donne le moyen de prévoir cette circonstance et de guider le calculateur.

2. *Étude par la méthode des différences finies* (axes xSy) (*fig.* 2). — Un programme général (poussée-butée) a été mis au point et le calcul a été effectué sur l'ordinateur I. B. M. 7044. La précision linéaire a été améliorée en utilisant le schéma indiqué sur la figure 4 et dont voici l'interprétation :

A partir des points A et B on calcule M_1. A partir des points milieux de AM_1, BM_1 on calcule M_2, puis à partir des points milieux de AM_2, BM_2 on calcule M_3 qui est le point retenu.

On a remarqué que la répartition des contraintes était fonction

— du pas d'intégration choisi K;

— pour un pas choisi, du nombre d'intervalles N en lesquels on partage l'angle DSC = θ au point S. Il semble, empiriquement, que le critère de stabilité soit le suivant :

$$\frac{KN}{\theta} > 1,2.$$

La figure 5 représente les courbes de répartition des contraintes moyennes σ sous le poinçon données en ([1]) d'une part, par notre calcul d'autre part ; on remarque la coïncidence au départ des résultats des paragraphes 1 et 2 ci-dessus.

En conclusion cet exemple montre l'utilité de l'étude *a priori* faite en ([6]) et ([7]) au voisinage d'une singularité de Prandtl pour la conduite des calculs numériques.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

([1]) B. G. Berezancew, *Problème de l'équilibre limite d'un milieu pulvérulent en symétrie axiale* (en russe). Édition d'État de la *Littérature technique théorique*, Moscou, 1952.

([2]) A. D. Cox, G. Eason et H. Hopkins, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, série A : Mathematical and Physical Sciences, n° 1036, vol. 254, 1961.

([3]) V. V. Sokolovski, *Statics of Soils Media*, Butherworths Scientific Publication, London, 1960.

([4]) E. Dembicki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3579.

([5]) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 79.

([6]) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3297.

([7]) R. Sibille, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2017.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Solutions régulières et saturées de l'équation des champs électriques ionisés.* Note (*) de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que, dans des cas étendus, les solutions régulières sont asymptotes aux solutions les plus ionisées, ou solutions saturées, dont on donne plusieurs exemples calculables. En appliquant la méthode générale d'itération aux mêmes exemples, on vérifie la convergence prévue tout en obtenant des résultats numériques utilisables dans des cas concrets.

Dans une précédente Note, nous avons mentionné le phénomène de convergence présenté par les solutions régulières de l'équation sans diffusion (*a*) dans le cas de deux plaques conductrices réceptrices de courant, distantes de π, parallèles et infinies. A grande distance de la source d'ions, toutes les solutions convergent asymptotiquement, à un facteur constant près, vers la solution particulière $V = e^{-0,674x} f(y)$, x étant l'abscisse comptée parallèlement aux plaques. Les mesures expérimentales confirment très bien cette prévision et montrent que la coalescence des solutions est pratiquement complète à une distance de la source de l'ordre de l'écartement des plaques.

Ce phénomène est général. Lorsque le champ s'étend à distance infinie de la source dans certaines directions, toutes les solutions régulières sont asymptotes dans cette région, à une constante multiplicative près, à une solution unique, la convergence étant souvent assez rapide pour permettre d'utiliser cette solution asymptotique comme approximation physique.

Si nous considérons l'équation (*a*) sous la forme (*c*) $1/\rho - 1/\rho_e = 4\pi \int_0^s ds/E$ il est clair que si le champ s'étend à l'infini, $\rho \to \infty$ et $E \to 0$ donc $\int ds/E \to \infty$. Le terme initial (densité à la source) $1/\rho_e$ devient donc toujours négligeable à distance suffisante, à condition que $\rho_e \neq 0$ (dans le cas contraire on aurait une ou plusieurs lignes de force où $\rho = 0$, que nous avons appelées « gorges »). L'équation (*c*) se réduit alors à (*d*) $1/\rho = 4\pi \int_0^s ds/E$ qu'on obtient aussi en faisant $\rho_e = \infty$ à la source. Les solutions de (*d*) ne dépendent plus que des potentiels des électrodes puisque ρ_e est fixé. Dans le cas fréquent où elles forment un condensateur fermé, seule leur différence de potentiel intervient (un seul paramètre) et l'on obtient toutes les solutions de (*d*) en multipliant l'une d'entre elles par une constante arbitraire. On peut donc dire que, à une constante multiplicative près, toutes les solutions de (*c*) sont asymptotes à une solution unique, obtenue en faisant $\rho_e = \infty$. Cette solution correspond au maximum de charge spatiale, nous l'appellerons donc « solution saturée ». Étant la solution la plus ionisée, elle décroît

le plus lentement possible quand on s'éloigne de la source, la charge spatiale plus grande favorisant au maximum la pénétration du champ.

Nous avons vu que le phénomène de convergence a lieu lorsque $\int ds/E \to \infty$. Il n'est pas nécessaire pour cela que $s \to \infty$. Il suffit que $E \to 0$ de façon suffisamment forte. Cela a lieu, par exemple, au voisinage du sommet de certains dièdres rentrants.

Trois cas seulement de solutions saturées étaient connues jusqu'ici : champ radial sphérique, $V = \sqrt{r}$; champ radial cylindrique, $V = r$; champ unidimensionnel, $V = x^{3/2}$. Comme exemples nouveaux, on peut citer :

1. Un dièdre conducteur infini d'angle α, récepteur de courant, la source étant à l'infini dans le plan bissecteur, à l'intérieur du dièdre. La solution saturée est de forme $V = r^n f_n(\theta)$ tandis que la solution harmonique est $V = r^m \cos m\theta$ $(m = \pi/\alpha)$, et $n < m$. La fonction $f_n(\theta)$ est donnée par le développement en série entière

$$f_n(\theta) = 1 - n(n-1)\,\theta^2 + \frac{n^2(n-1)^2(3n-2)}{6(5n-6)}\,\theta^4 - \ldots.$$

Pour $\alpha \to 0$ (plaques parallèles) $n/m \to 0{,}674$; si $\alpha \to \pi/2$ ce rapport croît et tend vers l'unité. Lorsque $\alpha > \pi/2$ la solution saturée disparaît, ce qui signifie que le champ ionisé ne peut alors s'étendre à l'infini.

2. Un dièdre comme en 1, la source étant à l'origine. La solution saturée est $V = r^{-n} f_{-n}(\theta)$ $(n > 0)$, la solution harmonique $V = r^{-m} \cos m\theta$ et $n < m$. Pour $\alpha = 0$ on a encore $n/m = 0{,}674$; ce rapport décroît sans cesse quand α croît. Il est égal à 0,327 quand $\alpha = \pi$ (plan avec source linéaire infiniment proche); à 0,196 quand $\alpha = 2\pi$ (demi-plan avec source linéaire près de son arête), et tend vers zéro quand $\alpha \to \infty$ (champ recouvrant plusieurs fois le plan).

3. Un cône de révolution conducteur infini de demi-angle $\alpha/2$, récepteur de courant, la source étant à l'infini sur l'axe du cône, à l'intérieur. La solution saturée est de forme $V = r^n g_n(\theta)$, elle existe à côté de la solution harmonique $V = r^m P_m(\cos\theta)$ si $n > 2$, ou $\alpha < 2 \arccos(1/\sqrt{3}) = 109°28'$. On a

$$g_n(\theta) = 1 - \frac{n(2n-1)}{4}\,\theta^2 + \frac{n(2n-1)(4n^3 - 4n^2 - n + 2)}{192(n-1)}\,\theta^4 \ldots.$$

Si $\alpha \to 0$ (tube creux) $n/m \to 0{,}653$, quand α croît, n/m croît et atteint l'unité pour $\alpha = 109°28'$. Pour le tube creux (de diamètre π) la solution saturée est $V = e^{-z} \cos y$ (z, abscisse le long de l'axe; y, distance à l'axe) tandis que la solution harmonique contient $J_0(y)$.

4. Un cône de révolution comme en 3, la source étant au sommet. La solution saturée est $r^{-n} . g_{-n}(\theta)$, la solution harmonique $r^{-m} P_{-m}(\cos\theta)$, et $n < m$. Pour $\alpha = 0$, on a encore $n/m = 0{,}653$; quand α croît, n/m décroît et tend vers zéro quand $\alpha \to 2\pi$ (cône très effilé avec source au sommet),

car $n \to 0$ tandis que $m \to 1$. Pour $\alpha = \pi$ (plan avec source ponctuelle) $n = 0{,}680$ et $m = 2$; $n/m = 0{,}340$. On a partout $n < m$; cela est dû à l'effet de pénétration du champ, provoqué par la charge spatiale.

Les solutions saturées considérées jusqu'ici sont régulières et développables en série entière. Il est avantageux de limiter l'usage de ce développement aux faibles valeurs de θ et de continuer par intégration numérique de l'équation différentielle donnant f_n ou g_n; on obtient ainsi des tables de ces fonctions, qui permettent de tracer avec précision les équipotentielles du champ électrique saturé. On constate que souvent ces dernières ne font que de petits angles avec celles du champ harmonique, comme nous l'avons déjà mentionné. C'est le cas pour les plaques parallèles et les dièdres avec source à l'infini. Lorsque la source est à l'origine il n'en est plus toujours ainsi; on le constate aisément en superposant les courbes $r^{-0,327} f_{-0,327}(\theta) = \text{Cte}$ au faisceau de cercles $r^{-1} \cos\theta = \text{Cte}$ qui correspondent au plan avec source linéaire; les angles dépassent 25°. Les équipotentielles peuvent donc se déformer considérablement (et non pas seulement changer d'échelonnement) quand on passe du champ harmonique au champ ionisé. Il ne faut user qu'avec prudence des diverses méthodes approximatives qui postulent la conservation des équipotentielles.

5. Un dièdre conducteur infini, émetteur de courant, le puits étant à l'infini sur le bissecteur. La solution saturée est toujours de forme $V = r^n h(\theta)$, mais $n > m$. Contrairement aux cas précédents, la solution saturée n'est plus régulière partout et présente une singularité sur le bissecteur, la dérivée $\partial\rho/\partial\theta$ y étant infinie ou discontinue, tandis que ρ reste finie. Ce résultat, contrairement aux précédents, ne se prête pas à la vérification expérimentale, car il est difficile de réaliser l'émission à partir d'une grande surface conductrice.

On constate ainsi que toutes les solutions saturées de l'équation (a) ne sont pas forcément régulières. Par ailleurs, les solutions régulières fournies par les fonctions f_n ou g_n ne s'annullent pas toujours sur un dièdre ou un cône. Ceci n'a plus lieu si $0 < n < 3/2$. Enfin, lorsque n s'approche par valeurs décroissantes de l'indice n_0 donnant un champ ionisé isotrope ($n_0 = 1$ pour f_n, $n_0 = 1/2$ pour g_n), il passe par une infinité de valeurs singulières qui ont comme point d'accumulation n_0 et pour lesquelles la solution régulière disparaît. La signification de ce phénomène mathématique n'a pas été élucidée.

La méthode d'itération à une variable, mentionnée pour les plaques parallèles, s'applique très bien aux cas 1 et 2. On prend comme source un segment de cylindre de rayon r_0, et comme variable la distance r à l'origine, en supposant que ρ ne dépend pas de θ, cette approximation étant justifiée par le fait que pour les solutions saturées correspondantes, calculables exactement, ρ dépend peu de θ en général. [Pour les solutions non saturées, ρ varie encore moins en valeur relative, car selon l'équation

(*c*), $\Delta\rho/\rho = 4\pi\rho\Delta s/E$ donc $\Delta\rho/\rho \to 0$ quand $\rho \to 0$, sauf si $E \to 0$.] On a ainsi deux problèmes, l'un intérieur (le courant va vers l'origine) l'autre extérieur (le courant s'éloigne à l'infini). A un facteur constant près les solutions ne dépendent que d'un paramètre qui peut être la densité à la source ρ_0. On constate qu'elles tendent vers les solutions saturées du cas 1 si $r \to 0$, ou 2 si $r \to \infty$. La convergence est beaucoup plus rapide dans ce dernier cas, pour les mêmes conditions à la source, caractérisées par la grandeur sans dimensions $\rho_0 r_0/E_0 = Q$. Il est intéressant de noter que pour un dièdre rentrant et le problème intérieur, la convergence vers une solution saturée du dièdre infini n'existe que si l'angle est aigu. En effet, la condition de convergence $\int ds/E \to \infty$ n'est pas satisfaite pour les dièdres obtus car $E \to 0$ de façon trop faible. En même temps d'ailleurs la solution saturée du dièdre infini disparaît. La densité ρ qui tend toujours vers zéro avec r pour les angles aigus reste finie près du sommet pour $\alpha > \pi/2$, et cela résulte encore de ce que $\int ds/E$ est bornée. Pour les angles obtus très ouverts, ρ est presque constante.

La quantité Q définit le niveau d'ionisation et permet d'utiliser les solutions trouvées même si la source physique n'est plus dans le dièdre. Soit par exemple un plan infini portant une indentation en forme de dièdre rentrant, la source étant un fil fin ionisant à une distance d. A l'entrée du dièdre on a un régime électrique défini par ρ et E qu'on prendra comme conditions à la source. On peut évaluer Q si l'on a résolu le problème fil-plan par itération, ou même, sommairement, en remplaçant le plan par un cylindre circulaire axé sur le fil. Alors $Q = r_0/4\pi d$. Si la profondeur r_0 de l'indentation est petite par rapport à d, $Q \ll 1$, et le potentiel dans le dièdre est presque harmonique. Il n'y a d'écart important avec la solution harmonique que si $Q \geqq 1/10$, ou $r_0/d < 1$. Il faut donc que le fil ionisant soit relativement près pour que la pénétration du champ dans l'indentation suive une loi très différente de la loi harmonique. Ceci ne change rien au fait que le champ à l'entrée du dièdre est de toute façon beaucoup plus grand lorsque le champ est ionisé.

Les résultats obtenus permettent donc de se faire une idée beaucoup plus précise qu'autrefois de la répartition du champ ionisé dans l'espace, même dans des cas relativement compliqués.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Signification physique des potentiels vecteurs et abandon de la notion d'invariance de jauge en théorie des mésons vectoriels intermédiaires*. Note (*) de M. **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Partant de l'idée que les mésons vectoriels (responsables des interactions fortes) résultent de la fusion de baryons et d'antibaryons, il est possible de montrer que si leur masse diffère de zéro il est nécessaire d'utiliser une jauge particulière dite jauge transverse A_μ^T. Ceci revient à abandonner les idées habituelles sur l'invariance de jauge et à traiter les potentiels vecteurs comme des champs physiques réels, conformément aux idées initiales de la théorie de la fusion.

Une des difficultés essentielles de la théorie vectorielle des interactions fortes résultant du développement des idées de Yang et Mills (1) et d'Utiyama (2), telle qu'elle a été exposée par Sakurai (3) en particulier, est la question de la masse des mésons vectoriels intermédiaires. En effet, une masse nulle semble résulter nécessairement de la notion même d'invariance de jauge alors qu'une masse non nulle semble indispensable pour expliquer la courte portée des forces en question. A notre avis ceci exige que l'invariance de jauge ne soit pas valable pour ces mésons. Une telle démarche revient à étendre au cas des bosons vectoriels intermédiaires une idée avancée il y a plus de 30 ans par M. Louis de Broglie pour le cas du potentiel vecteur électromagnétique. Si l'on admet avec lui [hypothèse reprise récemment par divers auteurs (4)] que les photons ont une masse très faible mais non nulle, on est conduit à abandonner la notion d'invariance de jauge de Pauli sans renoncer toutefois aux équations de conservation de la charge et du courant. Conformément à cette idée nous avons, M. Umezawa et moi (5), proposé d'adopter comme quadripotentiel physique réel le potentiel électromagnétique transverse :

$$(1) \qquad A_\mu^T = A_\mu - \frac{k_\mu k_\nu}{k^2} A_\nu.$$

Manifestement, l'emploi d'un tel potentiel est conforme aux suggestions d'Aharonov et de Bohm (6) récemment vérifiées expérimentalement par Boerch et coll. (7). En outre, l'emploi de A_μ^T est compatible avec les équations de conservation et avec le fait bien connu que dans le cas de masse non nulle, seules les ondes transverses peuvent être correctement quantifiées.

L'objet du présent travail est d'étendre le cas du champ électromagnétique au cas des bosons vectoriels de Sakurai. Dans la tentative précédemment citée (5), nous avions avec M. Umezawa adopté *a priori* l'hypothèse que de tels mésons ont une masse non nulle, ce qui exige que les potentiels vecteurs B_μ des champs correspondants aient un sens physique. Nous avons, en outre, montré que l'emploi de potentiels trans-

verses du type (1) permettent de sauvegarder les équations de conservation. Nous allons maintenant essayer de faire un pas de plus et de montrer (en nous limitant au cas où le potentiel vecteur est unique comme par exemple celui qui conserve le nombre de baryons, le cas du champ tridimensionnel de Yang et Mills ne présentant pas de difficulté supplémentaire de principe) que si l'on considère de tels champs comme résultant de la fusion ([8]) de baryons et d'antibaryons de parités opposées la jauge transverse (1) résulte nécessairement des équations de fusion.

Comme on sait, il est possible en combinant deux solutions (de masse non nulle) d'équations de Dirac (spin $J^P = 1/2^{\pm}$) de faire apparaître des particules de $J = 1$ et de $J = 0$. Considérons alors une solution du type onde plane des équations de $J = 1$, soit :

$$\psi_{ik} = a_{ik} \exp i\left(kct - \vec{k}.\vec{r}\right) \qquad (i, k = 1, 2, 3, 4).$$

On peut les reconstituer à partir de deux solutions planes de Dirac se propageant dans la même direction, soit :

$$\psi_1 = -\frac{k_3}{\Delta} c_1 P, \qquad \psi_2 = \frac{k_3}{\Delta} c_2 P, \qquad \psi_3 = c_1 P, \qquad \psi_4 = c_2 P;$$

$$\psi'_1 = -\frac{k_3}{\Delta} c'_1 P, \qquad \psi'_2 = \frac{k_3}{\Delta} c'_2 P, \qquad \psi'_3 = c'_1 P, \qquad \psi'_4 = c'_2 P,$$

où :

$$k = \frac{W}{\hbar c}, \qquad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}, \qquad k^2 = \left|\vec{k}\right|^2 + \frac{1}{\hbar^2}.m_0^2 c^2 = \left|\vec{k}\right|^2 + k_0^2,$$

avec

$$\Delta = k + \frac{m_0 c}{\hbar} = k + k_0 \qquad \text{et} \qquad P = \exp i\left(kct - \vec{k}.\vec{r}\right);$$

les c_μ et c'_ν étant des constantes.

Représentant alors par $c_{\mu\nu}$ la constante $c_\mu c'_\nu$ (μ, $\nu = 1, 2$) on voit alors que les grandeurs maxwelliennes satisfaisant les équations de spin 1 s'écrivent (à une constante près) :

$$A_4 = (c_{12} + c_{21}) \frac{\left|\vec{k}\right|}{k_0} P,$$

$$A_1 = (c_{22} - c_{11}) P, \qquad A_2 = (c_{22} + c_{11}) i P, \qquad A_3 = (c_{12} + c_{21}) \frac{k}{k_0} P;$$

$$E_1 = -ik (c_{22} - c_{11}) P, \qquad E_2 = k (c_{22} + c_{11}) P, \qquad E_3 = -ik_0 (c_{21} + c_{12}) P;$$

$$H_1 = -\left|\vec{k}\right| (c_{22} + c_{11}) P, \qquad H_2 = -i\left|\vec{k}\right| (c_{22} - c_{11}) P, \qquad H_3 = 0.$$

On vérifie alors immédiatement qu'on a $k_\mu A_\mu = 0$, ce qui démontre la proposition annoncée.

Réciproquement, si l'on part des équations d'un méson vectoriel de masse non nulle, soit :

$$\frac{1}{c} \partial_t \vec{E} = \text{rot} \vec{H} + k_0^2 \vec{A}, \qquad \text{div} \vec{E} = -k_0^2 A_4$$

$$-\frac{1}{c} \partial_t \vec{H} = \text{rot} \vec{E} \qquad \text{et} \qquad \text{div} \vec{H} = 0,$$

avec $k_0 = 1/h.M_0c$ on vérifie qu'une solution :

$$E_1 = E_2 = 0 \quad \text{et} \quad E_3 = c \exp i(k_4 ct - k_3 z)$$

fournit immédiatement les relations :

$$ik_4 E_3 = k_0^2 A_3, \qquad A_1 = A_2 = 0 \quad \text{et} \quad ik_3 E_3 = k_0^2 A_4,$$

d'où l'on tire :

$$A_\mu k_\mu = 0.$$

L'extension de ces résultats aux équations de Yang et Mills est immédiate. Évidemment, si $\mu = 0$, ces calculs perdent leur sens. Manifestement, si l'on suppose que le photon a toujours une masse non nulle, l'emploi de A_μ^T s'imposerait. Dans un travail récent, Baker et Johnson (9) ont été amenés à chercher à modifier cette jauge (par une série en α) pour éliminer certaines divergences irréductibles de l'électrodynamique quantique. Il ne nous apparaît toutefois pas que ce soit là une nécessité. Il est possible (10) qu'il soit indispensable de doter les particules de structures dans l'espace (facteur de forme ou interaction non locale) pour obtenir une telle élimination.

(*) Séance du 3 août 1964.

(1) C. N. YANG et R. L. MILLS, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.
(2) R. UTIYAMA, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.
(3) J. J. SAKURAI, *Ann. Phys.*, 11, 1960, p. 1.
(4) O. HARA, *Nuovo Cimento*, 19, 1965, p. 565.
(5) L. LEPLAE, H. UMEZAWA et J.-P. VIGIER, *Inequivalent Representation theory of Meissner effect and signification of the transverse gauge*; *Transverse gauge and vector meson mass* (à paraître dans *Nuovo Cimento*).
(6) Y. AHARONOV et D. BOHM, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 485.
(7) H. BOERCH et coll., *Z. Phys.*, 167, 1962, p. 72.
(8) Nous utilisons systématiquement les notations et symboles du livre : L. DE BROGLIE, *Théorie générale des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris, 2e édition, 1937.
(9) BAKER et JOHNSON (à paraître).
(10) *Voir* par exemple, les hypothèses avancées par WATAGHIN, *Ann. Inst. H. Poincaré* (Nouvelle série) A 1, no 1, 1964.

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *La Mécanique quantique fournirait-elle une valeur inexacte de la susceptibilité magnétique de l'hélium ?* Note (*) de M. **Jean-Paul Auffray**, présentée par M. Louis de Broglie.

La susceptibilité magnétique de l'hélium est donnée, théoriquement, par la formule bien connue de M. Langevin,

$$\chi = -\frac{1}{3} N \alpha^2 r_0^3 \bar{r}^2. \tag{1}$$

Dans cette formule, où χ est en centimètres cubes par mole, N est le nombre d'Avogadro, α est la constante de structure fine, r_0 est le rayon de la première orbite de Bohr dans l'atome d'hydrogène (en centimètres) et $\bar{r}^2$ est la moyenne du carré de la distance de l'un des électrons de l'atome d'hélium au noyau (en unités atomiques, u. a.). Prenons [1]

$$\left\{\begin{array}{l} N = 6{,}025 . 10^{23}, \\ \alpha = 7{,}297 . 10^{-3}, \\ r_0 = 0{,}5292 . 10^{-8}\,\text{cm}, \end{array}\right. \tag{2}$$

il vient alors

$$\chi = -1{,}585 . 10^{-6}\, \bar{r}^2\, \text{cm}^3/\text{mole}. \tag{3}$$

M. Pekeris a calculé $\bar{r}^2$ par la méthode habituelle de la Mécanique quantique [2]. Il a trouvé $\bar{r}^2 = 1{,}194 \ldots$ u. a., ce qui donne [3]

$$\chi = -1{,}89 . 10^{-6}\, \text{cm}^3/\text{mole}. \tag{4}$$

La meilleure donnée expérimentale disponible au moment où nous écrivons, paraît être celle du rapport de χ à la susceptibilité magnétique de l'oxygène, déterminé en 1933 par M. Havens [4]. Pour obtenir χ toutefois, M. Havens avait pris $\chi_{O_2} = 3\,335 . 10^{-6}\,\text{cm}^3/\text{mole}$ (à 20°C). Or cette valeur a été révisée depuis et est maintenant donnée égale à $3\,380 . 10^{-6}\,\text{cm}^3/\text{mole}$ [5]. Multiplions donc la valeur de χ rapportée par M. Havens (soit $\chi = -1{,}91 . 10^{-6}\,\text{cm}^3/\text{mole}$) par le facteur $3\,380/3\,335 = 1{,}013$; il vient

$$\chi = -1{,}93 . 10^{-6}\, \text{cm}^3/\text{mole}. \tag{5}$$

Ce résultat diffère, on le voit, de celui de M. Pekeris, de plus de 2 %.

La question soulevée est importante. Nous avons, en effet, calculé $\bar{r}^2$ par la *Mécanique de phase* [6]. Nous avons trouvé $\bar{r}^2 = 1{,}21$ u. a., ce qui donne

$$\chi = -1{,}92 . 10^{-6}\, \text{cm}^3/\text{mole}, \tag{6}$$

en accord apparent avec le résultat expérimental (à la précision indiquée). Or nous croyons pouvoir dire que la différence entre les deux valeurs

théoriques tient à *l'inéquivalence* des méthodes employées pour les obtenir ([7]). Nous voudrions donc suggérer aux expérimentateurs qui seraient en mesure de le faire, de reprendre les observations de M. Havens, de manière à obtenir la valeur expérimentale avec une précision accrue. La question mérite clairement d'être approfondie.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) *Voir*, par exemple, J. W. M. Du Mond et E. R. Cohen, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 691.

([2]) C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1216.

([3]) Arrondi à deux chiffres après la virgule.

([4]) G. G. Havens, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 992.

([5]) *Voir*, par exemple, *American Institute of Physics Handbook* (Mc Graw-Hill, New York, 1957, p. 5-243).

([6]) J. P. Auffray, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3212.

([7]) Nous reviendrons sur ce point, à l'occasion d'une publication prochaine.

(*Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE.— *Étude de la face* (110) *d'un monocristal de cuivre par diffraction des électrons de basse énergie.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Charlot** et **Robert Degeilh**, présentée par M. Louis de Broglie.

La technique de L. H. Germer et coll. [1] de diffraction des électrons de basse énergie par une surface métallique, a été utilisée pour étudier l'adsorption de l'oxygène et de l'hydrogène sur la face (110) d'un monocristal de cuivre.

Le canon du diffractographe produit un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise entre 30 et 300 eV. Ce faisceau frappe l'échantillon sous incidence normale et les électrons diffractés sont postaccélérés à travers deux grilles planes en nickel, à mailles fines, sur un écran fluorescent plan. Les potentiels appliqués au cristal et à la première grille sont les mêmes, de sorte que l'espace entourant le cristal est libre de champ et les trajectoires des électrons diffractés sont pratiquement rectilignes. L'ensemble est placé dans une enceinte en verre, ce qui permet de photographier le diagramme de diffraction observé sur l'écran fluorescent.

Le diffractographe est relié à un groupe de pompage comprenant une pompe à absorption et une pompe ionique au titane de 40 l/s. Après étuvage de l'appareil à 300°C la pression dans l'enceinte, mesurée par une jauge de type Bayart-Alpert, est de 2.10^{-9} torr.

Les gaz spectroscopiquement purs (oxygène et hydrogène) sont introduits dans l'appareil par l'intermédiaire d'une fuite réglable Granville-Philipps et la composition de l'atmosphère résiduelle est déterminée par un analyseur de gaz du type omégatron.

L'échantillon est un monocristal de cuivre de $15\times8\times2$ mm dont la face normale au faisceau d'électrons, orientée suivant le plan (110), a été polie électrolytiquement dans une solution aqueuse d'acide orthophosphorique, lavée par une solution diluée de cet acide et rincée à l'eau distillée. L'écha tillon peut être déplacé de sa position de diffraction par un système magnétique, pour être dégazé par chauffage haute fréquence avant l'essai. La distance entre l'échantillon et la première grille est de 15 mm.

Il a été vérifié que les taches de diffraction obtenues aux différentes tensions ne peuvent être indexées qu'à partir d'un réseau de surface bidimensionnel, ce qui est en accord avec la faible pénétration des électrons aux tensions considérées [2].

Les indices H, K des taches de diffraction des diagrammes obtenus sont les indices de Miller rapportés à une maille rectangulaire dont les axes [10] et [01] sont respectivement parallèles aux axes [100] et [011] de la maille cubique du cuivre.

Les paramètres sont, a suivant [10] et $a/\sqrt{2}$ suivant [01], a étant le paramètre de la maille cubique du cuivre ($a = 3{,}62$ Å).

D'après les conditions de Laue, qui s'écrivent dans ce cas,

$$a \cos\alpha = \mathrm{H}\lambda, \qquad \frac{a}{\sqrt{2}} \cos\beta = \mathrm{K}\lambda,$$

où α et β sont les angles d'un rayon diffracté avec les axes [10] et [01] et λ la longueur d'onde associée aux électrons frappant le cristal porté à un potentiel V $\left(\lambda_{\text{Å}} = \sqrt{150/\mathrm{V}_{\text{volts}}}\right)$, les taches de diffraction sont situées sur l'écran fluorescent, à l'intersection de deux faisceaux d'hyperboles d'axes [10] et [01].

Les taches d'indices fractionnaires révèlent l'existence de structures superficielles de maille élémentaire plus grande que la maille élémentaire

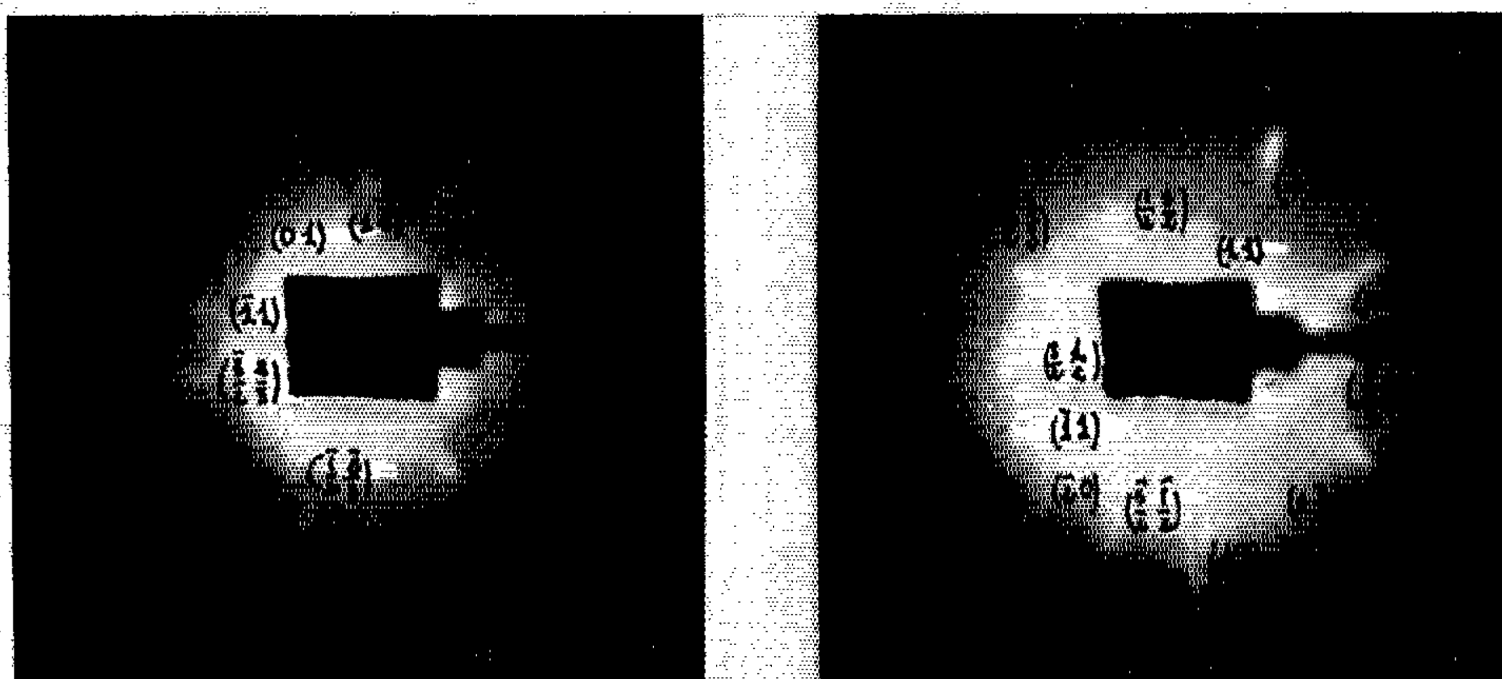


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Diagramme de diffraction observé après admission d'oxygène (V = 68 volts).
Fig. 2. — Diagramme de diffraction observé après admission d'hydrogène (V = 86 volts).

du cuivre. Germer et coll. ([3]) désignent ces structures par la notation $(m \times n)$ si les paramètres de la maille élémentaire superficielle sont m et n fois plus grands suivant les axes [10] et [01] que les paramètres de la maille élémentaire du cuivre.

Les structures observées après chauffage du monocristal de cuivre sous différentes atmosphères sont consignées dans le tableau ci-dessous :

	Tensions d'observation des diagrammes en volts.									
Traitement.	42.	68.	70.	86.	91.	94.	100.	148.	170.	270.
Chauffage sous vide...	–	–	–	–	–	–	1×1	–	1×1	1×1
Chauffage sous oxygène à 800°C pendant 3 h sous 1.10^{-7} torr.......	3×2	2×3	–	–	2×2	–	–	–	–	–
Chauffage sous hydrogène à 800°C pendant 4 h sous 1.10^{-7} torr...	–	–	3×3	2×2	–	2×2	–	1×1	–	–

Les diagrammes de diffraction ne peuvent être obtenus que dans certains domaines de tension d'accélération et les taches d'indices fractionnaires

n'apparaissent qu'aux faibles tensions après traitement sous oxygène et sous hydrogène. En dessous de 70 V, certaines taches d'indices fractionnaires sont délicates à indexer.

Après chauffage sous hydrogène, les diagrammes présentent un plus grand nombre de taches que les diagrammes obtenus sous oxygène aux mêmes tensions. Les figures 1, 2 et 3 sont des photographies des diagrammes obtenus à 68, 86 et 170 V.

L'apparition de taches d'indices fractionnaires, laisse supposer que les atomes de cuivre en présence des atomes d'oxygène, subissent un réarrangement de manière à former une maille plus grande que la maille élémentaire du cuivre, différente toutefois de la maille de l'oxyde Cu_2O, et dans

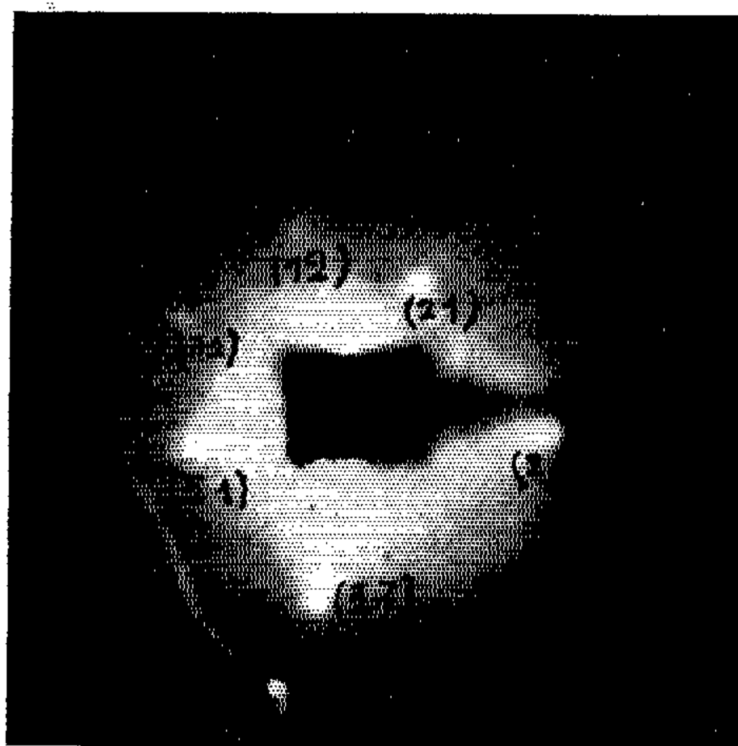


Fig. 3. — Diagramme de diffraction observé après dégazage de l'échantillon, vers 800°C, par chauffage haute fréquence sous une pression résiduelle de 2.10^{-9} torr (V = 170 volts).

laquelle les atomes d'oxygène peuvent s'insérer. Cette structure semble peu modifiée par chauffage du cristal sous hydrogène mais l'apparition de toutes les taches permises et la finesse de ces taches indiquent que le réseau superficiel subit, au cours du traitement, un réarrangement pour former une structure plus ordonnée.

La diminution de la grandeur de la maille élémentaire quand l'énergie des électrons augmente, correspond à des déplacements plus grands des atomes de cuivre dans les couches superficielles que dans les couches sous-jacentes, mais on ne peut actuellement confirmer cette hypothèse, faute de pouvoir mesurer l'intensité des taches de diffraction.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) E. J. Scheibner, L. H. Germer et C. D. Hartman, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 112; L. H. Germer et C. D. Hartman, *Ibid.*, 31, 1960, p. 784.

(2) H. E. Farnsworth, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 605.

(3) L. H. Germer, A. U. Mac Rae et C. D. Hartman, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2432.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Centre d'Orsay et Centre de Recherches Péchiney Saint-Gobain, la Croix de Berny, Antony, Seine.*)

OPTIQUE. — *Sur l'effet de perturbations apportées aux miroirs dans un laser.* Note (*) de MM. **François Bertein** et **François Petit**, présentée par M. Louis de Broglie.

On examine ici, suivant les conditions d'une Note précédente [1], l'effet d'une perturbation de paroi sur le résonateur R d'un laser en anneau.

Nous partons du cas idéal « non perturbé » dans lequel R sera supposé vide et défini par un système de miroirs placé dans une cavité, l'ensemble étant parfaitement conducteur. Soit M_n les modes propres correspondants, de pulsation ω_n et $\vec{\mathcal{E}}_n(x, y, z)$, $\vec{\mathcal{H}}_n(x, y, z)$ les deux familles de champs orthonormés qu'ils permettent de définir [2]. *On se propose d'examiner l'effet d'un petit déplacement ou d'une déformation faisant passer de* S_0 *à* S *la surface d'un des miroirs.* La surface S_0 sera considérée comme un carré de côté $2l$ et située dans le plan $z = 0$; la surface S sera définie par l'équation $z = p(x, y)$. On désignera par ΔV le volume algébrique compris entre S_0 et S, compté positivement si $p(x, y)$ est positif, l'axe des z étant orienté vers l'intérieur de R. Chaque mode perturbé s'écrit $\vec{E} = \sum_n q_n \vec{\mathcal{E}}_n$. Ses « coordonnées » q_n et sa pulsation ω étant régies par le système d'équations

$$(1) \qquad (\omega_n^2 - \omega^2)\, q_n + \sum_{n'} C_{nn'}\, q_{n'} = 0,$$

mettant en évidence les éléments d'une certaine matrice de couplage, donnés par

$$(2) \qquad C_{nn'} = \omega_n^2 \int_{\Delta V} \vec{\mathcal{H}}_n^* \vec{\mathcal{H}}_{n'}\, d\tau - \omega_n \omega_{n'} \int_{\Delta V} \vec{\mathcal{E}}_n^* \vec{\mathcal{E}}_{n'}\, d\tau$$

(les $\vec{\mathcal{E}}_n$ et $\vec{\mathcal{H}}_n$ étant supposés normés à l'unité).

Nous allons en voir l'application pour un *laser à modes « progressifs » du type en « anneau »* utilisé pour la mesure des faibles rotations et considéré ici comme étant rigoureusement fixe dans l'espace. La direction d'incidence Oz' étant disposée dans le plan xOz, soit φ l'angle d'incidence sur S_0 ($\varphi = \pi/4$ dans le cas d'un dispositif symétrique à quatre miroirs). Dans la région de S_0 et suivant le système d'axes rectangulaires $Ox'yz'$, chaque mode M_n peut être regardé comme formé très sensiblement par une onde incidente transversale dont le champ $\vec{\mathcal{H}}_n$ serait $f_n(x', y) \exp 2\pi j \lambda_n^{-1} z'$, et de son onde réfléchie sur S_0. La fonction $f_n(x', y)$ définit la structure transverse de M_n; elle tend vers zéro quand on s'éloigne de Oz'. En raison de la conservation de la puissance électromagnétique, l'intégrale $\int |\mathcal{E}_n|^2\, dx'dy$

reste la même sur toute section droite du mode de sorte que la condition de normalisation s'écrit, moyennant une approximation suffisante :

(3) $$L\int |f_n(x', y)|^2\,dx'\,dy = 1 \qquad \text{ou} \qquad L\sigma \hat{f}_n^2 = 1,$$

en appelant : $\hat{f}_n$ la valeur maximale de $|f_n|$, L la longueur totale du faisceau, σ l'aire de sa section transversale (suivant une définition analogue à celle de la « largeur » d'une bande de fréquences).

La forme exacte de $f_n(x', y)$, qui ne semble pas avoir fait l'objet d'étude systématique, dépend des divers paramètres du montage; à partir des résultats obtenus par ailleurs [3] nous supposerons qu'on peut écrire dans certains cas (moyennant la présence d'un miroir sphérique sur le faisceau)

(4) $$f_n(x', y) = (L\sigma)^{-\frac{1}{2}} \exp(-A^{-2}x'^2 - B^{-2}y^2), \qquad \text{avec } A, B \sim \sqrt{\lambda_n L}; \qquad \sigma = \frac{\pi AB}{2}.$$

Expression des $C_{nn'}$. — Les modes M_n peuvent être répartis en deux familles, suivant que leur champ $\vec{\mathcal{E}}_n$ est polarisé parallèlement ou perpendiculairement à Oy. Ces deux familles ne sont pas couplées par la perturbation et se comportent donc de manière indépendante l'une de l'autre. Nous porterons par exemple notre attention sur la première. Bornons-nous au cas où $p(x, y) \ll \lambda_n$. Dans ces conditions les fonctions à faire figurer en (2) se réduisent à leurs expressions le long de S_0, et seuls subsistent les termes magnétiques :

(5) $$C_{nn'} = \omega_n^2 \int_{-l}^{+l} g_{nn'}(x) \exp(-j\Omega_{nn'}x)\,dx, \qquad \text{avec } \Omega_{nn'} = 2\pi(\lambda_{n'}^{-1} - \lambda_n^{-1}) \sin\varphi;$$

(6) $$g_{nn'}(x) = \cos^2\varphi \int_{-l}^{+l} p(x, y) f_n^*(x\cos\varphi, y) f_n(x\cos\varphi, y)\,dy.$$

Nous admettrons que le miroir est suffisamment large pour que le champ du mode devienne négligeable sur son pourtour : on peut alors poser $l = \infty$ dans les intégrales, et en appelant $G_{nn'}(\Omega)$ le spectre de Fourier de la fonction $g_{nn'}(x)$

(7) $$C_{nn'} = \omega_n^2 G_{nn'}(\Omega_{nn'}).$$

L'examen de cas particuliers va mettre en évidence des propriétés classiques d'un tel spectre; les modes considérés y seront censés régis par la loi (4) :

a. Soit une perturbation en forme de renflement parallèle à Oy :

(8) $$p(x, y) = p_0 \exp(-a^{-2}x^2), \qquad \text{avec } a \ll \Lambda,$$

(9) $$C_{nn'} = \sqrt{2}\,\omega_n^2 a p_0 (AL)^{-1} \cos^2\varphi \exp(-4^{-1}\Omega_{nn'}^2 a^2).$$

b. Prenons une *perturbation en forme d'ondulation sinusoïdale* :

(10) $$p(x, y) = p_0 \cos 2\pi \Lambda^{-1} x.$$

Les coefficients de couplage $C_{nn'}$ sont extrêmement faibles sauf s'il existe deux valeurs n_1, n_2, de l'indice telles que l'on ait « *résonance* » : $2\pi\Lambda^{-1} = \Omega_{n_1 n_2}$, $C_{n_1 n_2}$ n'est alors pas négligeable :

$$C_{n_1 n_2} = \omega_n^2 p_0 (2L)^{-1} \cos\varphi. \tag{11}$$

c. Soit une perturbation dont la variation est suffisamment lente pour pouvoir être regardée comme linéaire dans le domaine d'intégration utile. Tout se passe alors comme s'il s'agissait d'un déplacement et nous allons examiner à cet effet le cas de *trois déplacements élémentaires.*

Si la perturbation est une translation $p = p_0$:

$$C_{nn'} = \omega_n^2 p_0 L^{-1} \cos\varphi \exp(-8^{-1} \cos^{-2}\varphi \Omega_{nn'}^2 A^2). \tag{12}$$

Si c'est une rotation d'angle α autour de l'axe Ox : $C_{nn'} = 0$.

Si c'est une rotation d'angle α autour de l'axe Oy :

$$C_{nn'} = -j\omega_n^2 \Omega_{nn'} A^2 \alpha [4L \cos\varphi]^{-1} \exp(-8^{-1} \cos^{-2}\varphi \Omega_{nn'}^2 A^2). \tag{12}$$

Action de la perturbation du miroir sur un couple de modes progressifs. — Admettons comme d'habitude que les modes progressifs M_n du laser en anneau se répartissent en paires, chaque paire comprenant deux modes de sens inverse l'un de l'autre et de même fréquence; chaque pulsation propre présente ainsi une dégénérescence double. L'application d'une perturbation a toutes chances de faire disparaître cette dégénérescence, même s'il s'agit d'un simple déplacement de miroir; autrement dit, les véritables modes du système perturbé sont *non plus des modes progressifs, mais des modes stationnaires*, ces derniers étant en effet les seuls qui soient associés à des pulsations non dégénérées. Dans un laser en anneau, même pourvu de miroirs de forme parfaite, les modes progressifs n'existent donc en toute rigueur que pour un certain ensemble de configuration des miroirs. *Nous allons chercher à préciser la disparition de la dégénérescence* dans le cas où la perturbation $p(x, y)$ est assez petite pour que le calcul des éléments perturbés mette en jeu séparément chaque pulsation ω_n dégénérée et la paire de modes M_n associés. Prenons en conséquence deux modes, soit M_1 et M_2, de pulsation commune $\omega_1 = \omega_2$; les fonctions correspondantes f_1 et f_2 sont les mêmes; le système (1) se limite à deux équations. L'écart $\Delta\omega$ des pulsations ω'_1, ω'_2 des modes perturbés est alors, suivant l'annulation du déterminant séculaire associé :

$$\omega'_1 - \omega'_2 = \Delta\omega = (2\omega_1)^{-1}[(C_{11} - C_{22})^2 + 4 C_{12} C_{21}]^{\frac{1}{2}}. \tag{14}$$

L'écart de fréquence correspondant sera noté $\Delta\nu$.

Nous allons appliquer aux cas particuliers cités plus haut, avec

$$\lambda_1 = 1\,\mu; \quad L = 2\,\text{m}, \quad p_0 = 0{,}1\,\mu, \quad \varphi = \frac{\pi}{4}, \quad A = B = 1\,\text{mn}, \quad a = 0{,}16\,\mu. \tag{15}$$

a. Miroir présentant le renflement [(8), (9)] : $\Delta\nu = 300$ Hz.

b. Miroir présentant une ondulation résonnante [(10), (11)], c'est-à-dire avec $\Lambda = \lambda_1/2 \sin\varphi$; $\Delta\nu = 1,7$ MHz.

c. Miroir déplacé. — On vérifie à l'aide des relations (12) et (13) que l'application d'une translation ou d'une rotation conduit à des $\Delta\omega$ strictement nuls du point de vue d'un physicien. L'hypothèse des modes progressifs dans les lasers en anneau se trouverait par là même justifiée. La question n'est cependant pas réglée de manière aussi nette en raison des simplifications admises dans le calcul. La décroissance des fonctions $f_n(x', y)$ adoptées (4) est peut-être trop rapide vers la périphérie, compte tenu de l'existence d'un « effet de bord » dépendant de la structure des arêtes. Nous allons dans ces conditions reprendre les relations (5) et (6) et nous borner à chercher un *ordre de grandeur pour* $\Delta\omega$. On peut écrire en prenant des fonctions f_n, f'_n paires :

$$C_{nn'} = \omega_n^2 \left[G_{nn'}(\Omega_{nn'}) - 2\int_l^\infty g_{nn'}(x) \cos\Omega_{nn'} x \, dx \right].$$

Le premier terme est sensiblement nul, même pour d'autres fonctions que celles (4) de Gauss; le second peut être mis sous forme de série alternée dont l'ordre de grandeur est celui de son premier élément, d'où $C_{nn'} \simeq 4\omega_n^2 \Omega_{nn'}^{-1} g_{nn'}(l)$. Il en résulterait une valeur de $\Delta\omega$ dépendant de $g_{nn'}(l)$, c'est-à-dire en définitive de l'amplitude du mode sur les bords de S_0. Suivant (3) et (14), en appelant b une valeur approchée du rapport du champ sur les bords au champ maximal, et en supposant la section σ petite par rapport à la surface du miroir, on obtient ainsi par exemple pour une translation p_0 du miroir, $\Delta\omega \approx \omega_1 \lambda_1 p_0 l (L\sigma)^{-1} b^2$, ce qui atteint l'ordre de grandeur de 10 Hz si $l = 1$ cm, $b = 10^{-2}$, $\sigma = 1$ mn² et les valeurs (15) pour L, λ_1, p_0.

Il conviendrait également de tenir compte dans le calcul de perturbations de la présence des modes de fréquences voisines; et enfin de faire intervenir les pertes présentées par le laser réel. A ce dernier point de vue il faudrait considérer le résonateur R non perturbé comme étant ouvert et présentant par suite des modes non orthogonaux dont les pulsations propres sont complexes.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) F. Bertein, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 123.

(2) Slater, *Microwave Electronics*, Bell Laboratories Series, p. 80.

(3) G. D. Boyd et J. P. Gordon, *Bell. Syst. Techn. J.*, mars 1961, p. 489.

(*Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise*
et Laboratoire Central de Télécommunications,
46, avenue de Breteuil, Paris, 15e.)

OPTIQUE. — *Simulateur électrique permettant l'étude des empilements de lames minces et de leurs caractéristiques optiques.* Note (*) de MM. **François Papini** et **Marcel Perrot**, transmise par M. Louis Royer.

L'étude systématique de surfaces sélectives employées pour la captation de l'énergie solaire, nous a conduits à chercher une méthode rapide de prédétermination des caractéristiques de chacune des lames d'un empilement de couches minces, homogènes et isotropes, ayant des propriétés optiques données.

C'est ainsi que nous avons envisagé la réalisation d'un appareil simulateur, dans lequel les champs électriques de part et d'autre d'une surface de discontinuité dans l'empilement sont simulés en module et en phase, par les courants I_e, I_s et tensions V_e, V_s à l'entrée et à la sortie d'un quadripôle convenablement choisi. Par ce procédé analogique, on obtiendra donc, en module et en phase, les différents champs électriques se propageant dans les milieux extrêmes. Les facteurs, de réflexion, de transmission, et les déphasages seront ainsi connus.

Nous allons nous placer tout d'abord sous l'incidence normale. Étant donné un empilement de couches minces, $1, \ldots, i, \ldots, k-1$ (*fig.* 1) séparant deux milieux indéfinis quelconques o et k, considérons une surface de discontinuité, séparant deux lames de nature quelconque (transparentes ou absorbantes), d'indice n_{i-1} et n_i : une relation matricielle, déduite des conditions pour la continuité des solutions des équations de Maxwell [(1), (2)], lie les champs électriques résultants, existant de part et d'autre de cette surface. On a

$$\begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix} = \frac{t_i}{1-r_i^2} \begin{bmatrix} e^{-jp_{i-1}} & -r_i e^{jp_{i-1}} \\ -r_i e^{-jp_{i-1}} & e^{jp_{i-1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{bmatrix},$$

avec

$$r_i = \frac{n_{i-1} - n_i}{n_{i-1} + n_i}, \qquad t_i = 1 + r_i.$$

D'autre part, si $[\Gamma]$ est la matrice caractéristique d'un quadripôle, on a :

$$\begin{bmatrix} V_s \\ I_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_e \\ I_e \end{bmatrix}$$

Le principe de la simulation consiste à faire correspondre, les tensions aux champs E^+, et les courants aux champs E^-. On peut poser :

$$[M_i] = \begin{bmatrix} e^{-jp_{i-1}} & -r_i e^{jp_{i-1}} \\ -r_i e^{-jp_{i-1}} & e^{jp_{i-1}} \end{bmatrix}$$

$$= [M_i'][M_i''][M_i'''] = \begin{bmatrix} 1 & -r_i \\ -r_i & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & e^{-jp_{i-1}} \\ e^{+jp_{i-1}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Pour un dioptre, le système quadripolaire est donc composé de trois filtres, A, B, C, montés en cascade, et cela quelle que soit la nature des milieux (*fig.* 2). Les filtres correspondant aux matrices $[M''_l]$ et $[M'''_l]$ sont deux filtres en Π, A et B. Un filtre d'un type spécial C représente la matrice $[M'_l]$, la liaison L pouvant être, par exemple, réalisée par asservissement ou transformateur. La valeur de chacune des impédances est

Fig. 1.

liée aux caractéristiques optiques des lames (indices et épaisseurs), et à la longueur d'onde. D'autre part, chaque filtre n'est fonction que d'une seule variable (r ou p), ce qui permet d'agir sur un paramètre sans changer les autres.

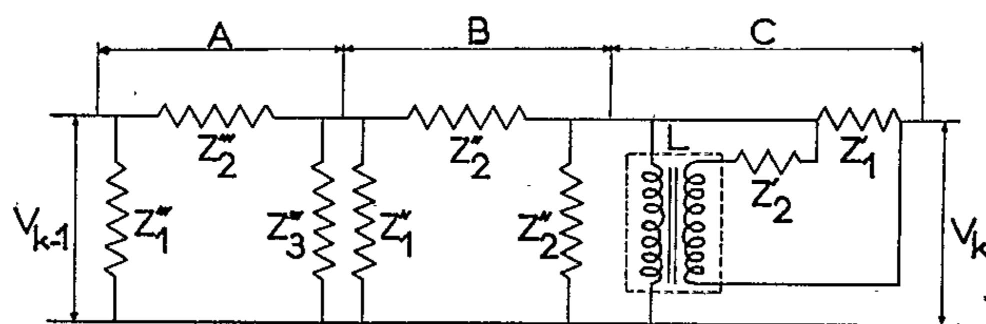


Fig. 2.

Pour le dernier dioptre, c'est-à-dire la surface qui sépare du support (k) la dernière lame de l'empilement, il existe un circuit simplifié en tenant compte du fait que le champ E^- est nul dans le support. Soit n_k l'indice du support, les valeurs du facteur de transmission de l'empilement ainsi que celles du facteur de réflexion et du déphasage du côté du premier milieu resteront inchangées si l'on remplace la matrice $[M_k]$ par une matrice de la forme

$$[\mathfrak{M}_k]=\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -r_k e^{-2jp_{k-1}} & 1 \end{bmatrix}.$$

Mais on montre que le déphasage du côté support aura alors sa valeur augmentée de l'angle p_{k-1}. Dans ce cas, nous simulons non pas la matrice $[M_k]$, mais la matrice $[\mathcal{M}_k]$ qui correspond à un quadripôle impédance parallèle de valeur $(1/r_k)\, e^{2jp_{k-1}}$.

Dans l'empilement chaque dioptre séparant deux couches minces est alors simulé suivant le circuit de la figure 2, les différents circuits, S_1, S_2, ..., S_{k-1}, étant montés en cascade (*fig.* 3).

Dans le cas de l'incidence oblique, on doit tenir compte de l'état de polarisation de la lumière, et considérer les champs E_p parallèles au plan de réfraction, et les champs E_s parallèles aux surfaces de discontinuité.

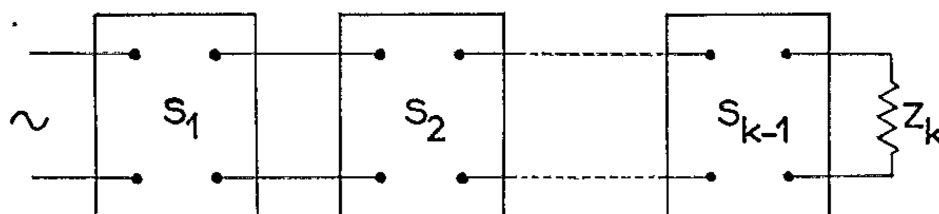


Fig. 3.

On devra donc faire intervenir un système de deux matrices, l'une relative à E_p et l'autre à E_s ([2]). Ces deux matrices, dont les éléments sont plus compliqués, ont la même forme que dans le cas de l'incidence normale. On a alors deux simulateurs qui permettront de connaître les champs E_p et E_s, à l'entrée et à la sortie de l'empilement de lames minces. Ces deux simulateurs ont le même schéma de principe représenté à la figure 3.

En conclusion, on peut dire que la simulation qui vient d'être envisagée sert, d'une part à trouver les facteurs de réflexion et de transmission ainsi que les déphasages produits par un empilement donné, et d'autre part, à résoudre le problème inverse, c'est-à-dire déterminer les caractéristiques des lames pour que l'empilement soit sélectif suivant une loi déterminée à l'avance. Il est également possible de faire une étude de l'absorption par la connaissance des facteurs de réflexion et de transmission, l'appareil étant valable pour tous les milieux, homogènes et isotropes, transparents ou absorbants.

Du point de vue expérimental, dans le cas de l'incidence normale, nous avons réalisé la cellule C de la figure 2, vérifié des résultats acquis ([3]) dans un cas simple, avant de passer à la réalisation complète d'un prototype correspondant au cas le plus général, ce qui est en cours.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) P. Rouard, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 291.
([2]) F. Scandone, *J. Phys. Rad.*, 2, 1950, p. 337.
([3]) M. Perrot, *Ann. Phys.*, 19, 1944, p. 165; M. Perrot et P. Cotton, *Ann. Phys.*, 20, 1945, p. 585; M. Perrot, *Cahiers de Physique*, n° 37, mai 1952.

(*Laboratoire d'Électricité et d'Héliotechnique de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Théorie de la structure fine des spectres de transition électronique de groupements chromophores.* Note (*) de M. **Henri-Pierre Gervais**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'étude de l'interaction des vibrations d'une molécule avec les mouvements électroniques permet d'interpréter l'existence de transitions normalement interdites et de préciser quantitativement les divers moments, électrique et magnétique, qui leur correspondent. Dans le cas de groupements chromophores, on peut mettre en évidence certains paramètres caractéristiques de ces groupements.

La structure fine plus ou moins résolue observée dans les spectres électroniques correspond aux diverses transitions s'effectuant entre les niveaux vibrationnels des états électroniques fondamental et excité. Seul sera envisagé ici le calcul des intensités des diverses bandes, le problème de leur forme et de leur séparation fera l'objet de publications ultérieures.

Soient A et B les états électroniques fondamental et excité, a et b leurs sous-niveaux vibrationnels. Il leur correspond les fonctions d'onde ψ_A, ψ_B et φ_a, φ_b. On sait que l'intensité d'une transition est proportionnelle au carré du moment de transition; nous utiliserons, pour comparer ces intensités, les forces de transition définies par les relations

$$S_{A,a\to B,b} = \left|\vec{\mathcal{R}}_{A,a\to B,b}\right|^2 \quad \text{pour une transition de dipôle électrique (opérateur } \vec{\mathcal{R}}\text{)},$$
$$= \left|\vec{\mathcal{M}}_{A,a\to B,b}\right|^2 \quad \text{pour une transition de dipôle magnétique (opérateur } \vec{\mathcal{M}}\text{)}.$$

L'aire comprise sous une bande de transition A, $a\to$ B, b est proportionnelle à $S_{A,a\to B,b}$, et d'autre part, il est commode de déterminer expérimentalement la force de transition par la relation

$$S_{A,a\to B,b} = \frac{3hc.10^3 \operatorname{Log} 10}{8\pi^3 N}\int \varepsilon(\nu)\,\frac{d\nu}{\nu} = 9{,}80.10^{-39}\int \varepsilon(\nu)\,\frac{d\nu}{\nu}.$$

De même, dans le cas des spectres de dichroïsme circulaire, on utilise habituellement comme moyen d'étude la force rotatoire définie par

$$R_{A,a\to B,b} = \vec{\mathcal{R}}_{A,a\to B,b}\,\vec{\mathcal{M}}_{A,a\to B,b},$$

quantité qu'on obtient expérimentalement au moyen des relations

$$R_{A,a\to B,b} = \frac{3hc.10^3 \operatorname{Log} 10}{8\pi^3 N}\int \theta(\nu)\,\frac{d\nu}{\nu} = 9{,}80.10^{-39}\int \theta(\nu)\,\frac{d\nu}{\nu}$$
$$= \frac{3hc.10^3 \operatorname{Log} 10}{32\pi^3 N}\int \Delta\varepsilon(\nu)\,\frac{d\nu}{\nu} = 2{,}45.10^{-39}\int \Delta\varepsilon(\nu)\,\frac{d\nu}{\nu},$$

où $\Delta\varepsilon$ et θ sont respectivement le dichroïsme et l'ellipticité moléculaires [(1), (2)].

Un calcul ancien [3], appliqué essentiellement aux molécules diatomiques, suppose constante la partie électronique $\vec{L}^e_{A\to B} = \int \psi_A \vec{L} \psi_B d\tau_n$ du moment de transition, d'opérateur $\vec{L}$. La force de transition devient alors

$$S_{A,a\to B,b} = \left| \vec{L}^e_{A\to B} \right|^2 \times \left[\int \varphi_a \varphi_b \, d\tau \right]^2.$$

Elle est proportionnelle au facteur de Franck-Condon $q_{a,b} = \left[\int \varphi_a \varphi_b \, d\tau \right]^2$.

Le calcul complet de l'interaction entre les vibrations d'une molécule et les mouvements électroniques [4] a confirmé l'insuffisance de l'hypothèse, bien trop restrictive, d'une constance de $\vec{L}^e_{A\to B}$. Soient $\vec{r}_i$ et $\vec{s}_a$ les coordonnées respectives des électrons et des noyaux de la molécule, comptées à partir de sa configuration d'équilibre. L'hamiltonien complet de ce système sera, dans une approximation de premier ordre :

$$\mathcal{H}(\vec{r}_i, \vec{s}_a) = \mathcal{H}(\vec{r}_i, 0) + \sum_a \vec{s}_a \vec{\nabla}_{\vec{s}_a=0} \mathcal{H}(r_i, s_a) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'.$$

Le problème est de construire les solutions de l'équation

$$\mathcal{H}(\vec{r}_i, \vec{s}_a) \Psi_K(\vec{r}_i, \vec{s}_a) = E_K(\vec{s}_a) \Psi_K(\vec{r}_i, \vec{s}_a)$$

pour une configuration déterminée par les $\vec{s}_a$, ce qui est réalisé au moyen d'une méthode de perturbation de premier ordre.

On pose

$$\Psi_K(\vec{r}_i, \vec{s}_a) = \sum_j C_{jK}(\vec{s}_a) \Psi_j(\vec{r}_i, 0),$$

où les fonctions $\Psi_j(\vec{r}_i, 0)$ sont les fonctions d'onde de l'état d'équilibre, mais où il est tenu compte explicitement de la position des noyaux, pour permettre une convergence rapide du développement [4].

On trouve alors

$$C_{jK}(\vec{s}_a) = C_{jK}(0) + \sum_a \vec{s}_a \vec{\nabla}_{\vec{s}_a=0} C_{jK}(\vec{s}_a) = \delta_{jK} + C'_{jK},$$

avec

$$\delta_{jK} = 0 \quad \text{si } j \neq K, \qquad = 1 \quad \text{si } j = K$$

et

$$C'_{jK} = -\frac{(\Psi_k \mid \mathcal{H}' \mid \Psi_j) - (E^0_j - E^0_k) \left(\Psi_j \middle| \sum_a \vec{s}_a \vec{\nabla}_{\vec{s}_a=0} \middle| \Psi_k \right)}{E^0_j - E^0_k},$$

où Ψ_k est la fonction limite Ψ^0_K de Ψ_K lorsque $\vec{s}_a \to 0$, E^0_k l'énergie non perturbée correspondante.

Dans ces conditions, pour une transition A, $a \to$ B, b définie comme ci-dessus, le moment total de transition d'opérateur $\vec{L}$,

$$\vec{L}_{A, a \to B, b} = \left(\Psi_A \varphi_a \middle| \vec{L} \middle| \Psi_B \varphi_b\right),$$

devient [4] :

$$\vec{L}_{A, a \to B, b} = (\Psi_A^0 | \vec{L} | \Psi_B^0).(\varphi_a^A | \varphi_b^B) + \sum_J \left(\Psi_A^0 \middle| \vec{L} \middle| \Psi_J^0\right) (\varphi_a^A | C'_{JB} | \varphi_b^B)$$

$$+ \sum_I \left(\Psi_I^0 \middle| \vec{L} \middle| \Psi_B^0\right) (\varphi_a^A | C'_{IA} | \varphi_b^B) + \left(\varphi_a^A \middle| \left(\Psi'_A \middle| \vec{L} \middle| \Psi_B^0\right) + \left(\Psi_A^0 \middle| \vec{L} \middle| \Psi'_B\right) \middle| \varphi_b^B\right)$$

où

$$\Psi'_K = \sum_a \vec{s}_a \vec{\nabla}_{\vec{s}_a = 0} \Psi_K.$$

Cette expression est intéréssante à appliquer dans le cas de transitions interdites, où le premier terme disparaît. Une vibration non totalement symétrique, de fonction d'onde φ_b, vient alors « mélanger » le niveau perturbé B, avec des niveaux J, en général en faible nombre, appartenant à des représentations différentes du groupe de symétrie de la molécule. Si les moments de transition $\left(\Psi_A^0 \middle| \vec{L} \middle| \Psi_J\right)$ ne sont pas nuls, c'est-à-dire si la transition A $\to$ J est permise du point de vue de l'opérateur $\vec{L}$, le moment de transition $\vec{L}_{A, a \to B, b}$ n'est plus évanescent, grâce aux deuxième et quatrième termes. On observe alors, en lieu et place de la transition A $\to$ B, une transition, de probabilité généralement faible, et « empruntant » sa force aux transitions permises A $\to$ J.

D'autre part, pour un chromophore déterminé, l'expérience indique une quasi-constance assez remarquable des progressions vibrationnelles; tout se passe comme si le groupement chromophore se comportait du point de vue vibrationnel comme un bloc isolé, peu affecté par les substituants variés qui lui sont attachés, si ces substituants ne présentent avec lui aucune conjugaison.

On poursuivra donc l'utilisation de l'expression ci-dessus dans l'hypothèse simplificatrice suivante : le chromophore sera considéré comme invariant du point de vue vibrationnel, et seules les fonctions électroniques seront, par le truchement de l'hamiltonien $\mathcal{H}(\vec{r}_i, \vec{s}_a)$ perturbées au premier ordre par les substituants attachés. L'application de cette hypothèse à des cas particuliers montre qu'il intervient alors en général les seuls paramètres suivants :

$$p_{a,b} = (\varphi_a | \varphi_b) \qquad \text{(intégrale de Condon)},$$
$$P_{ab}^{III} = (\varphi_a | \mathcal{H}' | \varphi_b) \qquad \text{(intégrale vibroélectronique)}$$

que nous nommerons « paramètres du chromophore ».

L'expression du moment de transition se réduit alors, au premier ordre, à un polynome, dont les coefficients sont des fonctions simples et constantes

des paramètres du chromophore, et dont les variables sont les termes $(\Psi_K^0 | V | \Psi_I^0)$ de perturbation des fonctions d'onde de l'état d'équilibre par le potentiel V issu des substituants.

L'application de cette méthode au calcul des spectres d'absorption ultraviolette et de dichroïsme circulaire sera donnée ultérieurement pour un cas particulier.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, Mc Graw Hill, New-York, 1960.
(2) S. F. Mason, *Mol. Physics*, 5, 1962, p. 343.
(3) P. A. Fraser, W. R. Jarmain, *Proc. Phys. Soc.*, A, 66, 1953, p. 1145.
(4) A. D. Liehr, *Z. Naturforschg*, 13 *a*, 1958, p. 311.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

EFFET RAMAN. — *Mesures relatives à la diffusion Raman à l'aide de fortes intensités excitatrices.* Note (*) de M. **Georges Bret**, présentée par M. Maurice Ponte.

On a mesuré l'intensité des raies Raman Stokes à la sortie d'une cuve de nitrobenzène excité par la lumière d'un laser à rubis en fonction des intensités laser et Raman injectées à l'entrée. A intensité laser constante, le rapport des intensités Raman à la sortie et à l'entrée de la cuve mesuré en fonction du Raman incident, passe par un minimum.

Lorsque deux ondes lumineuses de fréquences ν_0 et ν_R d'intensités $I(\nu_0)$ et $I(\nu_R)$ et de même direction de polarisation se propagent simultanément dans un milieu présentant l'effet Raman et tel que l'énergie E_v entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, soit donnée par

$$E_v = h(\nu_0 - \nu_R),$$

l'accroissement relatif d'intensité de l'onde ν_R par unité de longueur dû à l'effet Raman stimulé [1] est de la forme

$$\frac{\Delta I(\nu_R)}{I(\nu_R)\,\Delta x} = kI(\nu_0) \qquad (1)$$

si les conditions suivantes sont réalisées :

1° La densité de lumière à la fréquence ν_R correspond à un nombre de photons par modes grand devant l'unité.

2° $I(\nu_0)$ est beaucoup plus grande que $I(\nu_R)$.

Nous avons dans une précédente Note [2] montré que cette relation était vérifiée dans le nitrobenzène en utilisant un laser à rubis déclenché comme source de lumière et en nous limitant aux domaines de valeurs suivants :

$$5\,\text{MW/cm}^2 < I(\nu_0) < 60\,\text{MW/cm}^2,$$
$$10^{-3} I(\nu_0) < I(\nu_R) < 10^{-2} I(\nu_0).$$

Nous avons étendu ces mesures aux faibles valeurs de $I(\nu_R)$. Notre dispositif expérimental est schématisé sur la figure 1.

La source de lumière est un laser à rubis déclenché par un verre à transparence variable [3]. Sa cavité a 80 cm de longueur. Les rubis ont 12 mm de diamètre et deux diaphragmes D_1 et D_2 de 6 mm de diamètre placés dans la cavité, limitent le faisceau à la partie centrale des rubis.

Les pouvoirs réflecteurs des miroirs M_1 et M_2 sont respectivement de 30 % et 98 %.

Le diaphragme D_3 d'un diamètre de 4 mm placé à la sortie, ne laisse passer que la partie centrale du faisceau. Nous avons vérifié l'homogénéité de ce faisceau. Une cuve C_1 placée dans la cavité et remplie de nitrobenzène permet d'obtenir dans le faisceau de sortie une faible quantité de lumière Raman sur la première raie Stokes [4].

Ce faisceau traverse une deuxième cuve C_2 également remplie de nitrobenzène.

Deux lames sans tain L_1 et L_2 et deux cellules photoélectriques C. S. F. à réponse rapide K_1 et K_2 munies de filtres et d'atténuateurs appropriés F_1 et F_2 observent respectivement la lumière Raman à 7 660 Å et la lumière laser à 6 943 Å à la sortie du laser.

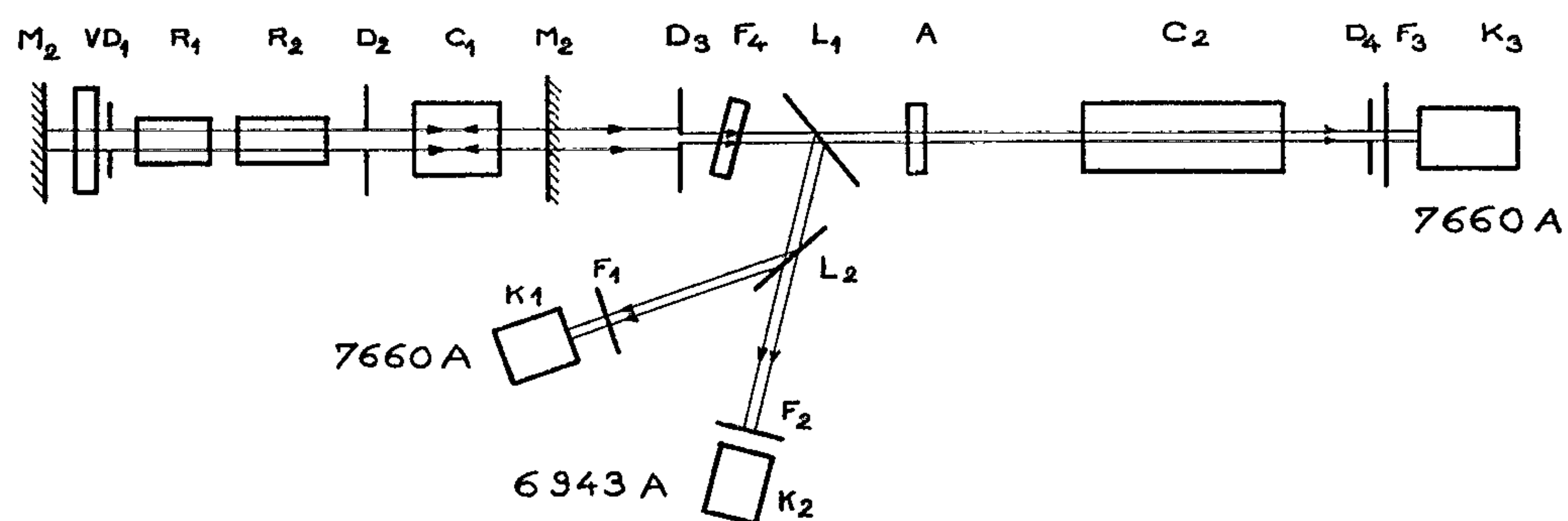


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Une série de filtres interférentiels F_4 permet de changer l'intensité de la lumière Raman sans changer celle de la lumière laser dans la cuve C_2. Ces filtres sont légèrement inclinés de manière à éviter les réflexions parasites.

Un détecteur K_3 muni de filtres et d'atténuateurs F_3 observe la lumière Raman à la sortie de C_2 dans un angle solide faible limité par le diaphragme D_4 qui a le diamètre du faisceau.

Les résultats de nos premières expériences sont donnés par la figure 2.

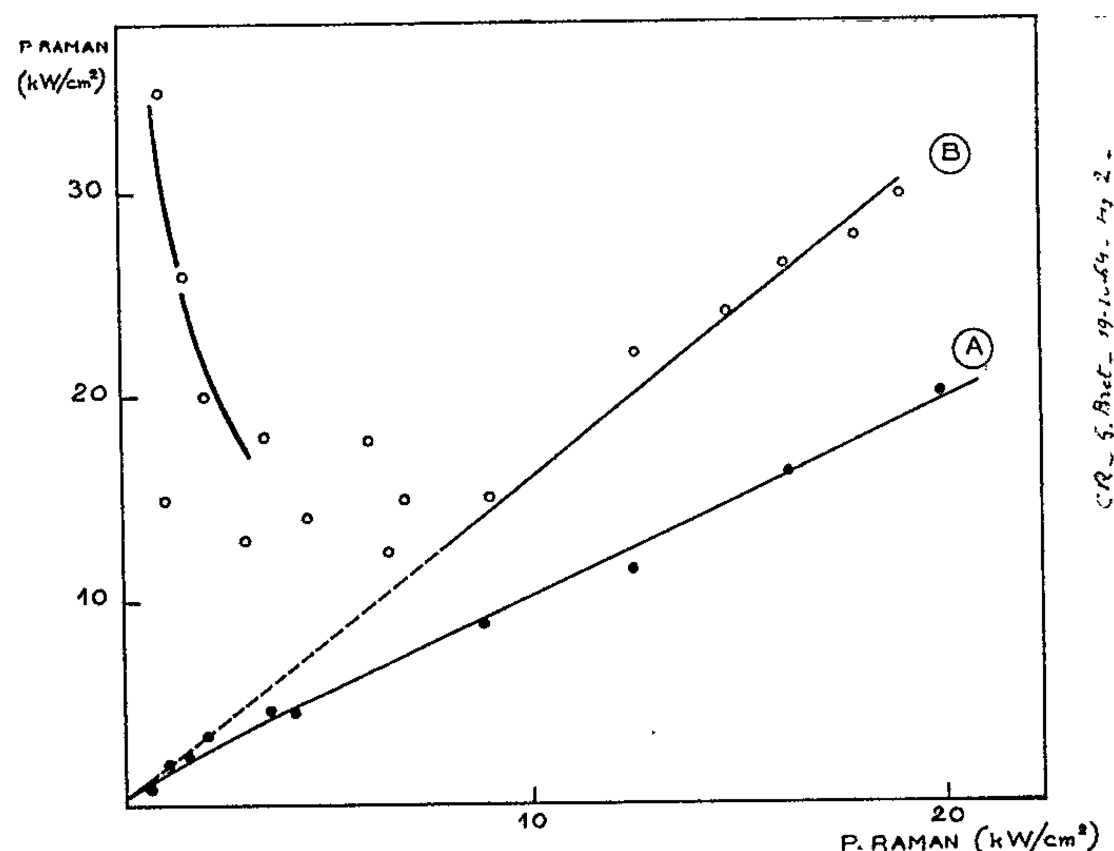


Fig. 2. — Intensité maximale de la lumière Raman à 7 660 Å mesurée par K_3 en fonction de l'intensité maximale de la lumière Raman mesurée par K_1. Les échelles ont été étalonnées au moyen d'un calorimètre. Pour un signal nul sur K_1 on a $I(K_3) = 100$ kW/cm².

La droite A donne les intensités maximales de lumière Raman mesurées par K_3 en fonction de l'intensité de lumière Raman mesurée par K_1 lorsque la cuve C_2 n'est pas dans le faisceau.

Lorsqu'une cuve C_2 longue de 20 cm est placée dans le faisceau, on obtient la courbe B. Dans ces mesures l'intensité de lumière laser $I(\nu_0)$ est constante et égale à 20 MW/cm².

Pour des intensités de lumière Raman relativement élevées, les points alignés sur une droite passant par l'origine nous permettent de calculer un gain par unité de longueur et de vérifier la relation (1) pour $I(\nu_0) = 20$ MW/cm².

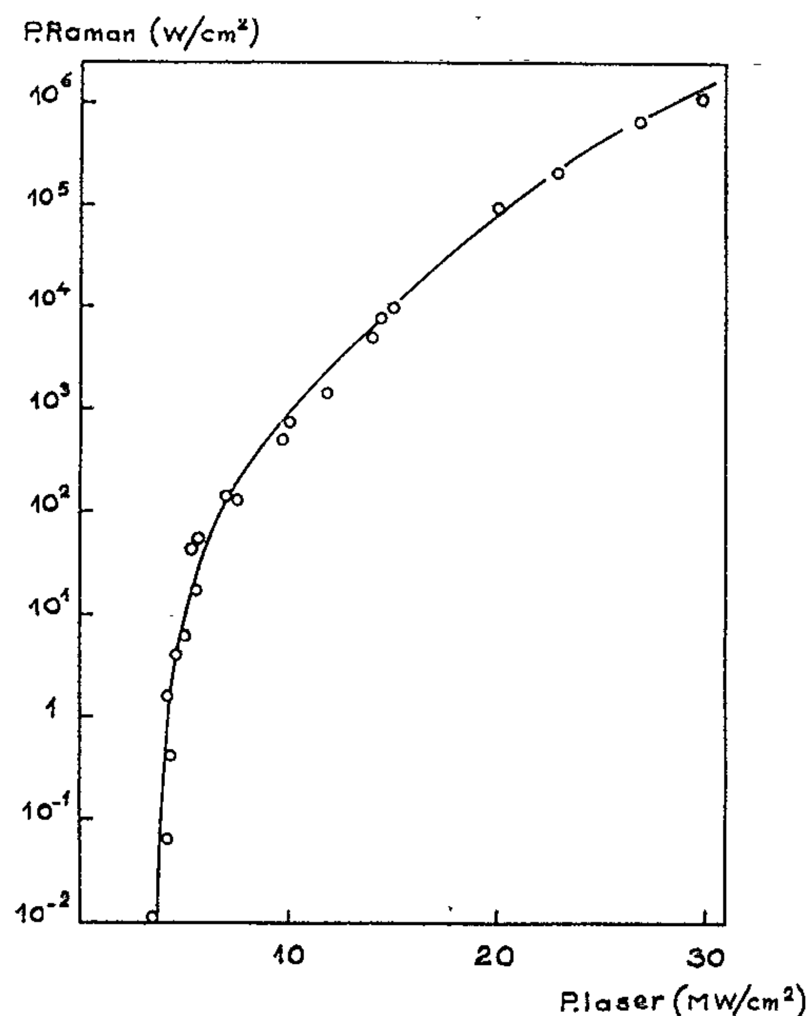


Fig. 3. — Intensité maximale de la lumière Raman à 7 660 Å mesurée par K_3 en fonction de l'intensité maximale de la lumière laser à 6 943 Å mesurée par K_2.

Ce gain a bien l'ordre de grandeur de celui qu'on peut calculer à l'aide de la relation d'Einstein entre émissions spontanée et stimulée [5] en partant des sections efficaces d'interaction mesurées en diffusion Raman normale par Mc Clung et Wiener [6].

Par contre lorsque l'intensité $I(\nu_R)$ diminue, l'intensité de lumière Raman émergente observée par K_3 augmente très vite et est maximale en l'absence de lumière Raman incidente. La figure 3 montre la variation de cette intensité maximale en fonction de l'intensité de la lumière laser incidente pour une cuve C_2 de 20 cm, la cuve C_1 étant enlevée.

Nous avons remarqué que :

1° La lumière Raman émise semble spatialement confondue avec le faisceau laser.

2° Cette lumière est émise au moment du maximum d'intensité de la lumière laser. La mesure a été faite à 2 nanosecondes près sur des impulsions de 40 ns de durée.

3° La disposition de plusieurs cuves de longueur totale L dans le faisceau ne nous donne pas sur K_3 un signal égal au signal obtenu avec une seule cuve de même longueur, mais un signal correspondant en général à celui que donnerait la première cuve seule, multiplié par le faible gain des cuves suivantes (partie linéaire de la courbe de la figure 2). Cependant d'une expérience à l'autre les fluctuations d'intensité sont grandes comparées à celles qu'on observe dans une cuve unique.

4° Ces mesures ont été faites en lumière polarisée linéairement. A puissance égale une lumière à polarisation circulaire donne un effet environ 10 fois plus faible (pour une cuve C_2 de 20 cm).

5° Les résultats présentés dans cette Note ont été obtenus avec le nitrobenzène. Nous avons observé des effets analogues avec le benzène, le toluène, le chloroforme et le cyclohexane.

6° Il a été possible d'observer jusqu'au quatrième harmonique Stokes dans la direction du faisceau incident mais nos mesures d'intensité Raman sont relatives à la première raie Stokes.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) P. Ehrenfest et A. Einstein, *Z. Physik*, 19, 1923, p. 301.
(2) G. Bret et G. Mayer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3265.
(3) G. Bret et F. Gires, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 175.
(4) E. J. Woodbury et W. K. Ng, *Proc. I. R. E.*, 50, 1962, p. 2367.
(5) G. Bret, F. Gires et G. Mayer, *Comptes rendus*, 259, 1964 (à paraître).
(6) F. Mc Clung et D. Weiner, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, n° 5, 1964, p. 641.

(*Laboratoires de la C. S. F.,*
Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Variation en fonction de la température des fréquences des oscillations thermiques dans le silicium.* Note (*) de

Mlle **Janine Corbeau**, présentée par M. Jean Laval.

Les photométries des rayons X diffusés par des monocristaux de silicium ont permis de déterminer les fréquences des oscillations thermiques qui se propagent suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire dans les cristaux à la température de 870°K. Ces fréquences sont comparées à celles qui ont été obtenues précédemment pour des cristaux à 293 et 580°K.

Les calculs préliminaires de pouvoirs diffusants dont il est nécessaire de faire état pour interpréter les résultats expérimentaux ont été effectués à partir du modèle de champ de forces qui a été utilisé pour les études faites aux températures plus basses (1). On sait que le pouvoir diffusant mesuré est la somme du pouvoir diffusant par effet Compton et des pouvoirs diffusants d'agitation thermique d'ordres 1, 2, ... (2). Afin de déterminer les fréquences des oscillations thermiques, on retranche du pouvoir diffusant mesuré le pouvoir diffusant par effet Compton et les pouvoirs diffusants de l'agitation thermique d'ordres supérieurs à 1, calculés; on obtient ainsi le pouvoir diffusant d'ordre 1 (1). A 870°K les pouvoirs diffusants du second ordre, calculés, atteignent le tiers des pouvoirs diffusants du premier ordre lorsque les oscillations acoustiques prennent la plus grande part au pouvoir diffusant total. Cela diminue la précision obtenue sur le pouvoir diffusant d'ordre 1, P_1, et par suite la précision sur les fréquences des oscillations.

Les tableaux suivants donnent les valeurs des pouvoirs diffusants P mesurés à 870°K et des pouvoirs diffusants correspondants, P_1, lorsque l'extrémité du vecteur de diffusion $\vec{X}$ se déplace sur les axes de symétrie quaternaire et ternaire.

Les composantes cartésiennes du vecteur de diffusion $\vec{X}\left(|\vec{X}| = 2\sin\theta/\lambda\right)$ sont notées (k_1, k_2, k_3).

Vecteur d'onde $\vec{S}$ parallèle a l'axe [100]. — *a. Diffusion par les oscillations longitudinales;* $\vec{X}(k, 0, 0)$:

k...	$4+\frac{1}{3}$.	$4+\frac{1}{2}$.	$4+\frac{2}{3}$.	$4+\frac{5}{6}$.	5.	$5+\frac{1}{6}$.	$5+\frac{1}{3}$.	$5+\frac{1}{2}$.	$5+\frac{2}{3}$.	$5+\frac{5}{6}$.	6.
P......	3,428	2,010	1,526	1,250	1,100	0,953	0,917	0,872	0,880	0,865	0,858
P_1.....	2,534	1,212	0,824	0,589	0,475	0,349	0,324	0,277	0,283	0,264	0,249

b. Diffusion par les oscillations transversales; $\vec{X}(6, k, 0)$:

k...	$\frac{1}{6}$.	$\frac{1}{3}$.	$\frac{1}{2}$.	$\frac{2}{3}$.	$\frac{5}{6}$.	1.	$\frac{7}{6}$.	$\frac{4}{3}$.	$\frac{3}{2}$.	$\frac{5}{3}$.	$\frac{11}{6}$.	2.
P......	0,989	1,011	1,074	1,182	1,401	1,804	2,110	2,278	3,05	5,22	16,3	–
P_1.....	0,375	0,391	0,443	0,531	0,726	1,09	1,34	1,38	1,99	3,63	14,2	–

VECTEUR D'ONDE $\vec{S}$ PARALLÈLE A L'AXE [111]. — *a. Diffusion par les oscillations longitudinales;* $\vec{X}(k, k, k)$:

k...	$2+\frac{1}{12}$.	$2+\frac{1}{6}$.	$2+\frac{1}{4}$.	$2+\frac{1}{3}$.	$2+\frac{5}{12}$.	$2+\frac{1}{2}$.	$3-\frac{5}{12}$.	$3-\frac{1}{3}$.	$3-\frac{1}{4}$.	$3-\frac{1}{6}$.
P.........	0,756	0,795	0,860	0,963	1,111	1,161	1,396	1,630	2,04	2,88
P_1.........	0,312	0,331	0,376	0,451	0,569	0,585	0,769	0,928	1,18	1,84

b. Diffusion par les oscillations transversales; $\vec{X}(3+k, 3+k, 3-k)$:

k...	$\frac{1}{12}$.	$\frac{1}{6}$.	$\frac{1}{4}$.	$\frac{1}{3}$.	$\frac{5}{12}$.	$\frac{1}{2}$.	$\frac{7}{12}$.	$\frac{2}{3}$.	$\frac{3}{4}$.	$\frac{5}{6}$.	$\frac{11}{12}$;	1.
P.........	8,50	3,75	2,21	1,756	1,464	1,303	1,148	1,026	0,945	0,905	0,852	0,850
P_1........	6,94	2,59	1,28	0,913	0,684	0,583	0,486	0,383	0,325	0,295	0,246	0,243

Les pouvoirs diffusants d'ordre 1, P_1, obtenus à 870°K sont environ une foie et demie plus élevés que ceux qui ont été mesurés à 580°K. De ces pouvoirs diffusants P_1 on déduit les courbes de dispersion $[\nu = f(\vec{S})]$ des fréquences des oscillations thermiques qui se propagent suivant les axes de symétrie quaternaire (*fig.* 1) et ternaire (*fig.* 2) dans le milieu cristallin à la température de 870°K.

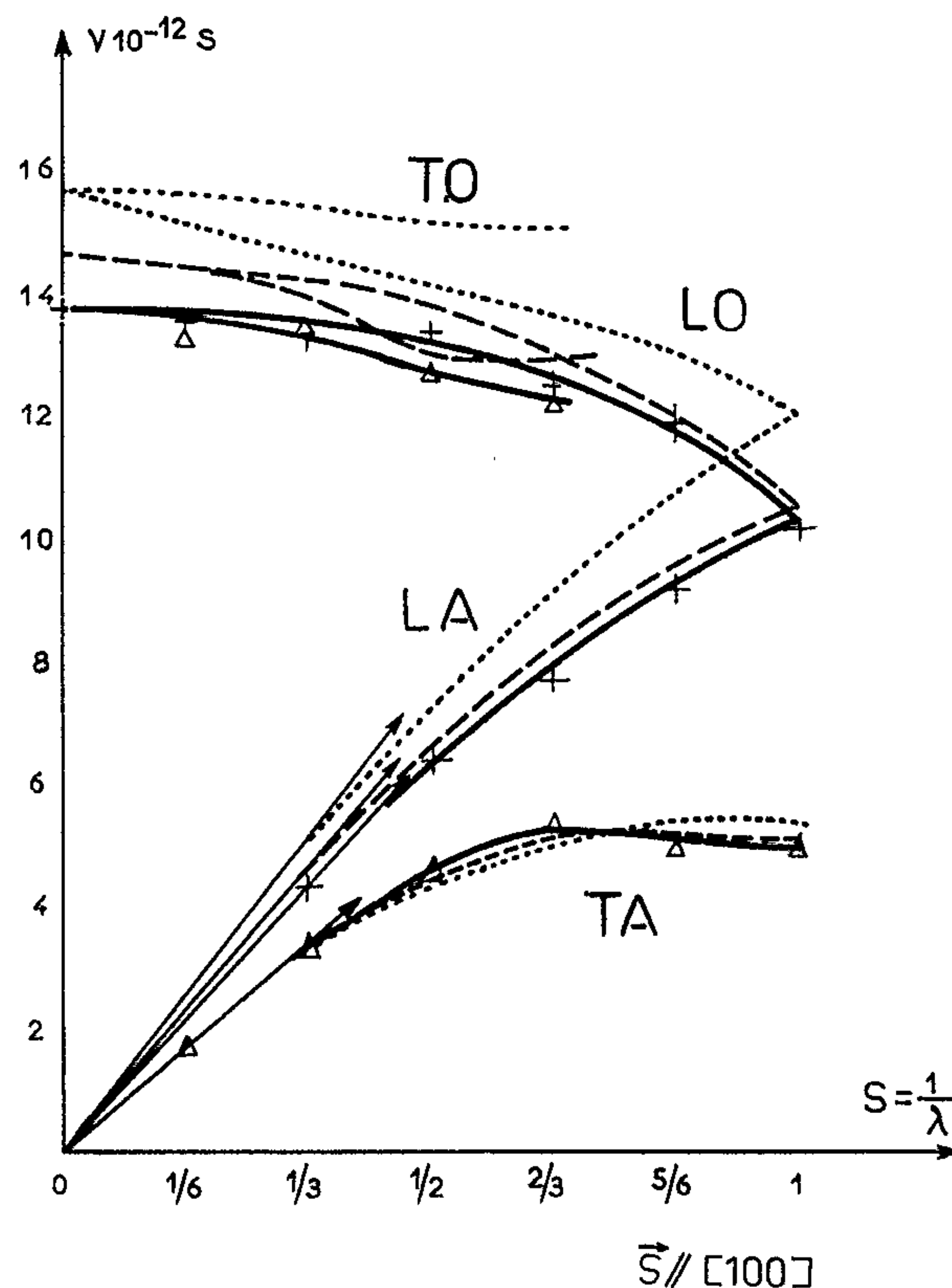


Fig. 1.

.... Courbes de dispersion à 293°K;
- - - - - - - » » 580°K;
—·—·—·— » » 870°K.

Les fréquences des oscillations acoustiques de faible vecteur d'onde sont déterminées avec une erreur de 5 % qui s'élève jusqu'à 10 % pour celles des oscillations optiques et des oscillations acoustiques de grand vecteur d'onde. La précision des résultats ainsi obtenus à la température de 870°K n'est pas meilleure que celle qui a été obtenue à 580°K, bien que le pouvoir diffusant du premier ordre soit plus élevé à 870°K; mais il faut noter que le pouvoir diffusant du second ordre augmente fortement quand la tempé-

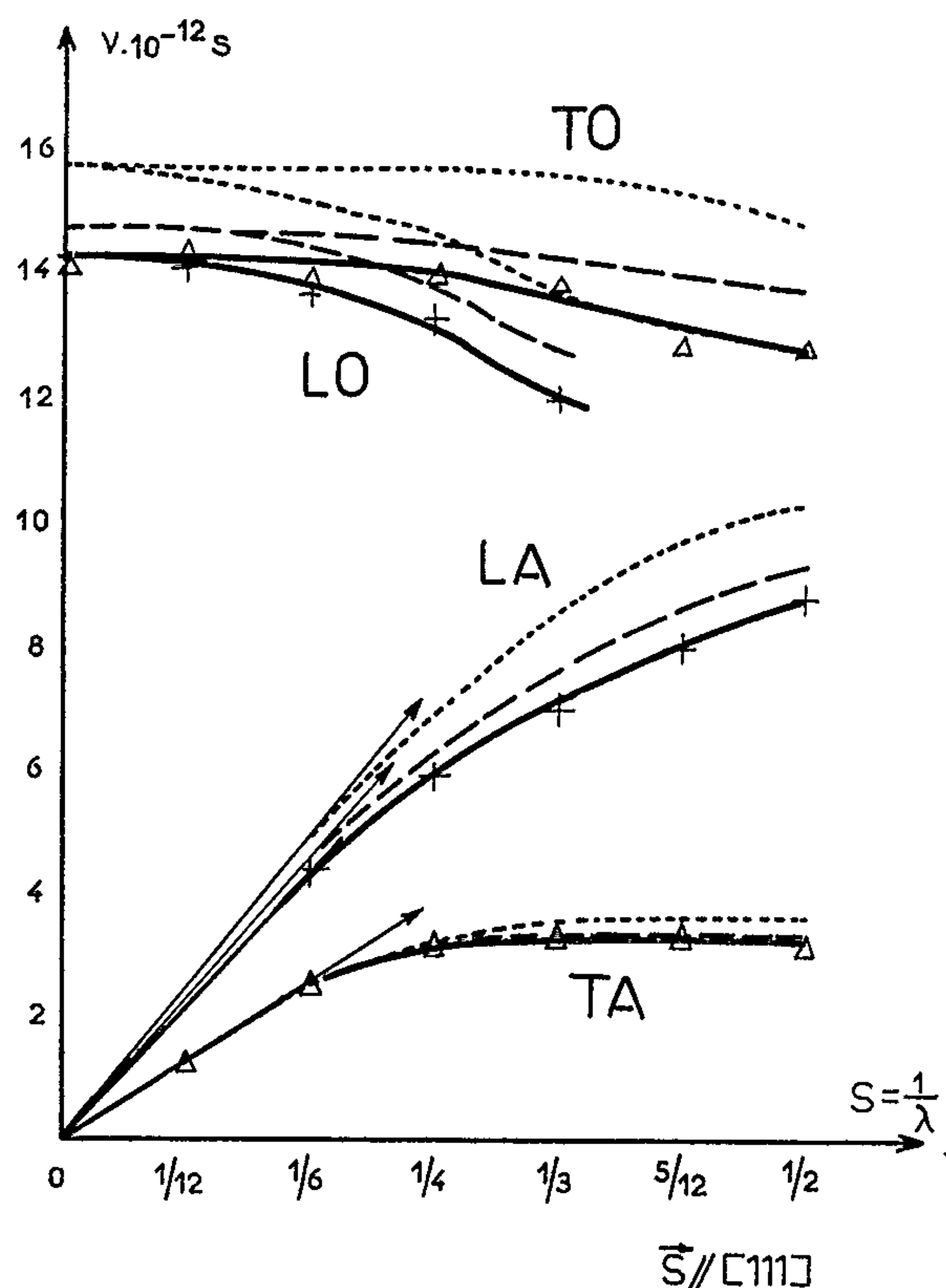


Fig. 2.

············ Courbes de dispersion à 293°K;
- - - - - - - » » 580°K;
———— » » 870°K.

rature s'élève de 580 à 870°K, et il en résulte que le pouvoir diffusant P_1 prend dans le pouvoir diffusant mesuré une part relative qui reste à peu près la même pour le cristal à 580°K que pour le cristal à 870°K.

Les courbes de dispersion déduites des expériences à 870°K confirment les observations précédentes ([1]), à savoir que les fréquences sont des fonctions de la température variables avec la polarisation et le genre des oscillations : les fréquences des oscillations optiques longitudinales et transversales et celles des oscillations longitudinales acoustiques diminuent de 5 % en moyenne lorsque la température du milieu cristallin s'élève de 580 à 870°K : en particulier, la fréquence ν_0 des oscillations optiques

principales tombe de 14,7 à 13,9.10^{12} s^{-1} subissant donc un abaissement d'environ 5 %. Au contraire, les fréquences des oscillations transversales acoustiques diminuent en général très faiblement lorsque la température s'élève et quelques-unes même augmentent de quelques centièmes. De même, les vitesses de propagation, V_{LA}, suivant les axes de symétrie quaternaire et ternaire des oscillations acoustiques longitudinales (données par les pentes à l'origine des courbes de dispersion) diminuent de 5 % en moyenne lorsque la température s'élève de 580 à 870°K; au contraire, les vitesses de propagation, V_{TA}, suivant les mêmes axes de symétrie des oscillations acoustiques transversales sont sensiblement égales à ces deux températures. Le tableau suivant résume les résultats que j'ai obtenus :

	293°K.	580°K.	870°K.
V_{LA} ($\vec{S}$ parallèle à [100])	8,5.10^5 cm/s	7,6.10^5 cm/s	7,1.10^5 cm/s
V_{LA} ($\vec{S}$ parallèle à [111])	9,2 »	8,6 »	8,3 »
V_{TA} ($\vec{S}$ parallèle à [100])	5,5 »	5,5 »	5,5 »
V_{TA} ($\vec{S}$ parallèle à [111])	4,9 »	4,8 »	4,75 »
ν_0	15,7.10^{12} s^{-1}	14,7.10^{12} s^{-1}	13,9.10^{12} s^{-1}

Les variations des fréquences des oscillations thermiques avec la température du milieu cristallin, que j'ai déduites de cette étude expérimentale sur les cristaux de silicium, diffèrent des variations correspondantes que B. N. Brockhouse a observées récemment sur des cristaux de germanium ([3]). Par la diffusion inélastique des neutrons, B. N. Brockhouse a déterminé des fréquences relatives à des oscillations thermiques de polarisations et de genres divers qui se propagent dans le germanium aux températures de 100 et 700°K; il trouve que cette élévation de température abaisse à peu près uniformément les fréquences de toutes les oscillations d'environ 4,5 %.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) J. Corbeau, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
([2]) J. Laval, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1941, p. 1.
([3]) B. N. Brockhouse et B. A. Dasannacharya, *Solid. State Communications*, 1, 1963, p. 205.

(*Laboratoire attaché à la Chaire de Physique théorique du Collège de France.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Effet Zeeman de* $CoCs_3Cl_5$ *en phase quadratique.* Note (*) de Mme **Nicole Pelletier-Allard**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'effet Zeeman de $CoCs_3Cl_5$ en phase quadratique, étudié par absorption optique, met en évidence l'existence d'une anisotropie relativement aux rotations autour de l'axe quaternaire. Un hamiltonien de spin rendant compte du phénomène est indiqué, et ses coefficients sont déterminés à partir de résultats expérimentaux.

La décomposition, par le champ magnétique, du niveau de base du chlorure double de cobalt et de césium, $CoCs_3Cl_5$, est étudiée au moyen du spectre Zeeman de la raie 17 308 cm^{-1} [1].

Dans ce cristal, où l'ion Co^{2+} se trouve au centre de tétraèdres d'ions Cl^-, la symétrie quadratique a été déterminée à température ordinaire par analyse aux rayons X [[2], [3]], et l'absorption optique entre 300 et 1,6°K semblait confirmer ce résultat [4]. Mais l'étude de l'absorption d'une lame cristalline, taillée perpendiculairement à l'axe quaternaire A_4 et placée dans un champ magnétique, a permis de déceler, entre 80 et 20°K, un changement de phase se traduisant par un abaissement de la symétrie cristalline autour de l'ion cobalt [5].

Il est cependant possible d'observer l'effet Zeeman de la phase quadratique, instable à basse température, en opérant par trempe du cristal. Nous avons ainsi pu étudier la décomposition, par un champ magnétique, du niveau fondamental de l'ion Co^{2+}, placé dans un site de symétrie ponctuelle $D_{2d}(\bar{4}2m)$. Ce niveau est le plus bas des deux doublets de Kramers obtenus par décomposition, dans le champ cristallin quaternaire, d'un niveau Γ_8 du champ cubique (notation de Bethe).

Les études s'effectuent en lumière polarisée, les directions du vecteur champ électrique de l'onde lumineuse étant, dans le cas général, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à la direction du champ magnétique.

Soit θ l'angle que fait la direction du champ magnétique avec l'une des traces x et y des plans de symétrie des tétraèdres $CoCl_4^=$ sur un plan perpendiculaire à A_4. Pour une valeur donnée de θ, le spectre Zeeman est conforme à ceux ordinairement observés dans un cristal uniaxe, lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe : l'écartement des sous-niveaux n'est pas proportionnel au champ magnétique, et le phénomène se décrit par l'hamiltonien de spin utilisé en pareil cas :

$$\mathcal{H} = G_{\parallel}\beta H_z S_z + G_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + D(S_z^2 - S(S+1)).$$

Cependant, en faisant tourner le cristal autour de son axe, nous avons observé une anisotropie de période $\pi/2$. Mais la largeur naturelle des raies ($\lambda \simeq 1,3\ cm^{-1}$ à 20°K) comparée à la distance des sous-niveaux ($\delta \simeq 0,6\ cm^{-1}$ pour $H = 40\,000$ gauss) rend difficile le choix entre les

deux interprétations suivantes : *a*. Variation d'énergie des niveaux qui se manifeste par un déplacement des raies polarisées ([5]).

b. Variation des intensités des transitions qui se manifeste par un changement dans la polarisation des raies ([6]).

Judd, partant de l'hypothèse que δ reste constant, montre que, dans le cas d'une transition dipolaire électrique du type $[\pm 3/2] \rightarrow [\pm 1/2]$, l'anisotropie est due à une variation continue de la polarisation des raies, l'intensité d'une composante Zeeman étant proportionnelle à $\sin^2(2\theta + \alpha)$ (où α est un angle de phase).

Cette interprétation du phénomène, qui revient à considérer une rotation du moment dipolaire électrique, a été vérifiée au moyen de nouveaux spectres Zeeman obtenus avec les vecteurs champ électrique de la lumière orientés à 45° de la direction du champ magnétique.

D'autre part, une étude plus précise a été faite sur les distances et les largeurs des raies. Elle montre qu'il existe, superposée à l'anisotropie due aux variations de polarisation, une anisotropie dans l'énergie des niveaux. Les expériences ont été réalisées avec des lames cristallines placées de manière telle que les angles θ soient égaux à 0 et 45°. Dans ces positions, en effet, les raies sont totalement polarisées, ce qui évite les erreurs dues à un déplacement apparent des pics causé par la proximité de raies moins intenses.

Le tableau ci-dessous donne :

1° les écartements δ des sous-niveaux de base pour les angles choisis, ainsi que les facteurs de séparations spectroscopique $G_\perp$ correspondants.

2° les largeurs Λ des raies apparentes (égales en principe à $\lambda + \delta$) obtenues :

a. en lumière dépolarisée. *b*. lorsque les vecteurs champ électrique de l'onde lumineuse sont orientés à 45° de la direction du champ magnétique.

θ.	δ (cm⁻¹).	$G_\perp$.	Λa (cm⁻¹).	Λb (cm⁻¹).
0..........	$0,67 \pm 0,03$	$2,30 \pm 0,04$	$1,70 \pm 0,03$	$1,76 \pm 0,03$
$\frac{\pi}{4}$..........	$0,58 \pm 0,03$	$2,20 \pm 0,04$	$1,57 \pm 0,03$	$1,66 \pm 0,03$

On observe donc, au cours de la rotation du cristal, une variation périodique de l'énergie des niveaux.

Une étude théorique de ce phénomène est actuellement en cours.

Nous voyons maintenant que l'hamiltonien de spin ordinaire n'apparaît plus valable, le facteur de séparation spectroscopique $G_\perp$ étant fonction de l'angle θ.

Un cas semblable avait été étudié par Bleaney ([7]) avec le quadruplet Γ_8 d'ions Ce^{3+} dans une matrice de symétrie cubique : pour représenter un effet Zeeman linéaire, avoir une symétrie cubique et rester invariant dans une inversion par rapport à l'origine, l'hamiltonien de spin doit

contenir des éléments de matrice de la forme $H_x S_x^{2n+1}$... (n étant un nombre entier).

Dans $CoCs_3Cl_5$, le champ quaternaire, dont les effets sont faibles devant ceux du champ cubique, sépare peu les doublets issus du niveau Γ_8, ce qui explique l'analogie observée en effet Zeeman entre ce cristal quadratique et des cristaux de symétrie cubique pure. Cependant cette séparation est telle que l'effet Zeeman n'est pas linéaire, et l'amplitude des variations en fonction de θ, de l'énergie des niveaux dépend de l'intensité du champ magnétique.

Pour représenter ces propriétés, nous avons utilisé l'hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + f_{\parallel}\beta H_z S_z^3 + f_{\perp}\beta(H_x S_x^3 + H_y S_y^3) + D(S_z^2 - S(S+1)),$$

$\mathcal{H}$ satisfait à la fois aux conditions d'anisotropie (par la présence d'un terme en $(\beta H)^4 \cos 4\theta$ dans le calcul des éléments de matrice), et de non-linéarité. Pour $H_{\parallel} A_4$, les énergies des niveaux sont

$$-D \pm \frac{1}{2}\left(g_{\parallel} + \frac{1}{4}f_{\parallel}\right)\beta H, \qquad D \pm \frac{3}{2}\left(g_{\parallel} + \frac{9}{4}f_{\parallel}\right)\beta H,$$

ce qui peut expliquer les différences entre les résultats de la résonance paramagnétique [(8) (9)], étudiée sur les niveaux $[\pm 1/2]$ et ceux d'effet Zeeman, étudié sur les niveaux $(\pm 3/2]$.

Pour $H_{\perp} A_4$, les énergies des niveaux sont

$$\mp \frac{1}{2}\left(g_{\perp} + \frac{7}{4}f_{\perp}\right)\beta H - \left[D^2 \pm D\left(g_{\perp} + \frac{13}{4}f_{\perp}\right)\beta H + g_{\perp}^2(\beta H)^2 + \frac{17}{4}f_{\perp}g_{\perp}(\beta H)^2 + \frac{79}{16}f_{\perp}^2(\beta H)^2 \pm \frac{3}{16}\frac{1}{D}\left(g_{\perp} + \frac{5}{2}f_{\perp}\right)\left(g_{\perp} + \frac{7}{4}f_{\perp}\right)^2(\beta H)^3(2 + \cos 4\theta)\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$\mp \frac{1}{2}\left(g_{\perp} + \frac{7}{4}f_{\perp}\right)\beta H + \left[D^2 \pm D\left(g_{\perp} + \frac{13}{4}f_{\perp}\right)\beta H + g_{\perp}^2(\beta H)^2 + \frac{17}{4}f_{\perp}g_{\perp}(\beta H)^2 + \frac{79}{16}f_{\perp}^2(\beta H)^2 \pm \frac{9}{64}\frac{f_{\perp}}{D}\left(g_{\perp} + \frac{7}{4}f_{\perp}\right)^2(\beta H)^3(2 + \cos 4\theta)\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Cet hamiltonien décrit bien les phénomènes observés dans nos expériences si l'on prend :

$$g_{\parallel} = 2{,}41 \pm 0{,}04, \qquad f_{\parallel} = 0{,}04 \pm 0{,}01,$$
$$g_{\perp} = 1{,}80 \pm 0{,}20, \qquad f_{\perp} = 0{,}04 \pm 0{,}01.$$

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) N. Pelletier-Allard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 115.

(2) H. M. Powell et A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 359.

([3]) B. N. FIGGIS, M. GERLOCH et R. MASON, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 506.
([4]) N. ALLARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3970.
([5]) N. PELLETIER-ALLARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1215.
([6]) B. R. JUDD (à paraître).
([7]) B. BLEANEY, *Proc. Phys. Soc.*, 73, 1959, p. 939.
([8]) K. D. BOWERS et J. OWEN, *Rep. Progr. Phys.*, 18, 1955, p. 348.
([9]) H. G. BELJERS, P. F. BONGERS, R. P. VAN STAPELE et H. ZYLSTRA, *Physics Letters*, 12, 1964, p. 81.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Période du premier état excité du noyau de hafnium* 172. Note (*) de M. **Hussein Abou-Leila** (1), présentée par M. Francis Perrin.

A l'aide d'un convertisseur temps-amplitude, on a mesuré la période du premier état excité de ^{172}Hf

$$T_{\frac{1}{2}} = 1,55 \pm 0,10.10^{-9} \text{ s.}$$

La période de ^{172}Ta a été trouvée égale à 44 ± 1 mn. On donne le spectre γ de ^{172}Hf. Les résultats sont discutés.

Introduction. — Dans une étude systématique (2) des vies moyennes des premiers états excités des isotopes de l'hafnium, nous avons étudié ^{178}Hf et ^{174}Hf. L'isotope 172 du tantale a été obtenu par Butement et coll. (3) par irradiation d'oxyde d'hafnium par des protons à 230 MeV. La période de la désintégration $^{172}\text{Ta} \rightarrow {}^{172}\text{Hf}$ a été trouvée égale à $23,6 \pm 1,2$ mn. Il nous a paru intéressant d'étudier le spectre γ et la période du premier état excité de ^{172}Hf.

Appareillage. — Le spectre γ a été obtenu par un cristal INa(Tl) de 75×75 mm relié à un analyseur multicanaux. La période du premier état excité a été mesurée par un circuit qui comprend deux photomultiplicateurs 56 AVP et un convertisseur temps-amplitude du type lent-rapide. Les impulsions des anodes des photomultiplicateurs sont mises en forme par self et diode avec compensation de hauteur d'impulsion. La conversion temps-amplitude est faite sur une lampe 6 BN 6 en retardant une voie par un retard T égal au quart de la période d'oscillation ($T \approx 4,5.10^{-8}$ s). Après extension et amplification, la lecture est faite sur un analyseur à 256 canaux après passage à travers une porte commandée par la coïncidence lente. Le rayonnement γ est détecté par un cristal INa(Tl) (25×25 mm). Un scintillateur de plastique Naton 132 (25×1 mm) est utilisé pour détecter les rayonnements β. La calibration de l'ensemble est faite en observant le déplacement du centre de gravité d'une courbe rapide ($^{60}\text{Co} \rightarrow {}^{60}\text{Ni}$) en fonction des retards introduits dans une des voies du circuit rapide. La partie linéaire de la courbe de calibration a été trouvée égale à 23 ns.

Préparation de la source. — La source de ^{172}Ta a été obtenue par irridiation de l'oxyde d'hafnium par des protons de 72 MeV au synchrocyclotron d'Orsay. ^{172}Ta a été séparé isotopiquement par le séparateur à deux étages du laboratoire (4).

Résultats. — *a. Spectre γ et période de la désintégration* $^{172}\text{Ta} \rightarrow {}^{172}\text{Hf}$. — Le spectre γ de ^{172}Hf est donné par la figure 1, le spectre a une énergie maximale de l'ordre de 3 500 keV. Il existe des rayonnements γ à 1100 et 1300 keV et l'émission β^+ est assez notable. Aux basses énergies, on

voit deux transitions très importantes de 208 et 92 keV. On peut supposer qu'il s'agit des transitions $4^+ \rightarrow 2^+ \rightarrow 0^+$ de la bande de rotation $K = 0^+$. On voit également des transitions à 115, 155 et 275 keV.

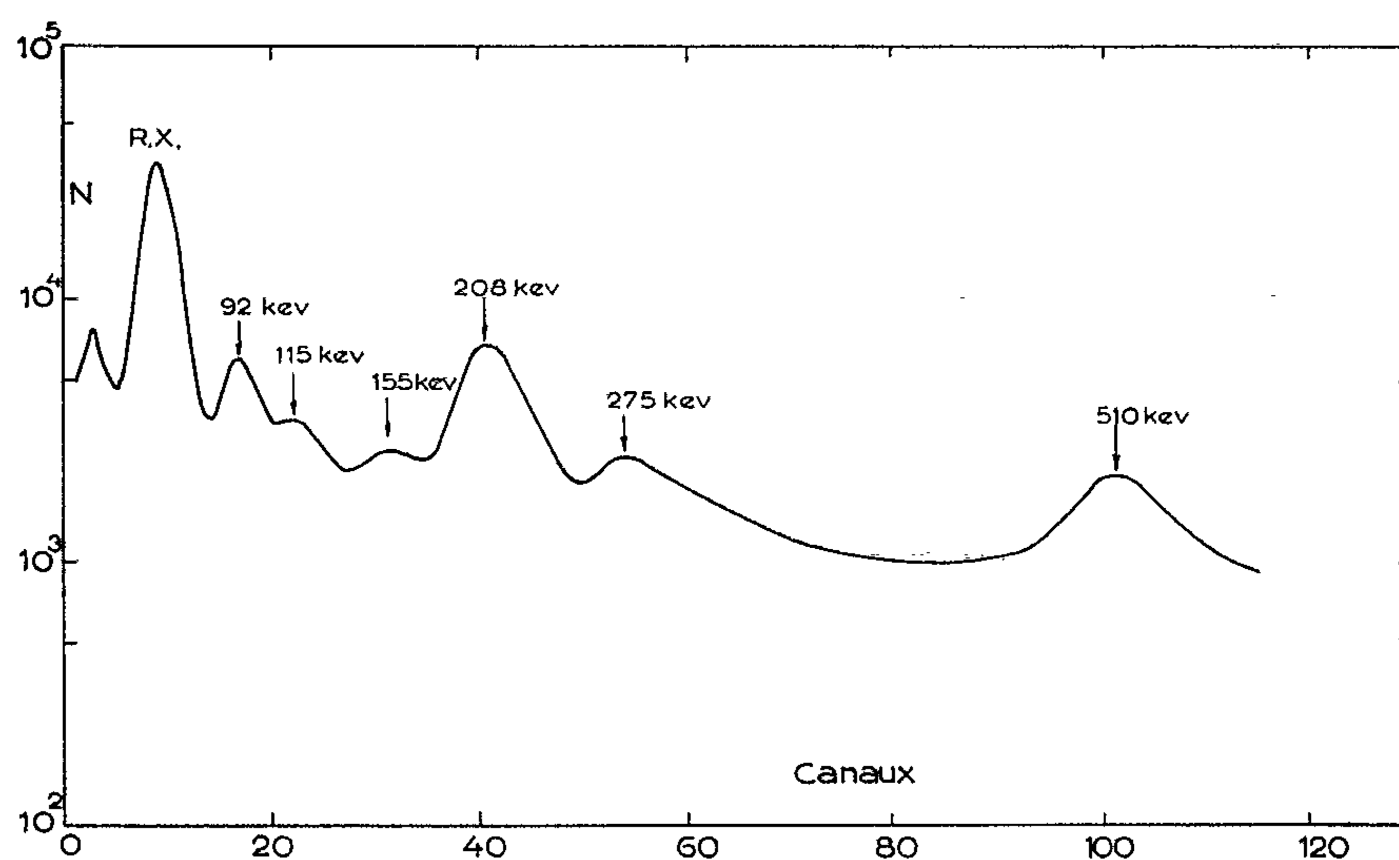


Fig. 1 *a*.

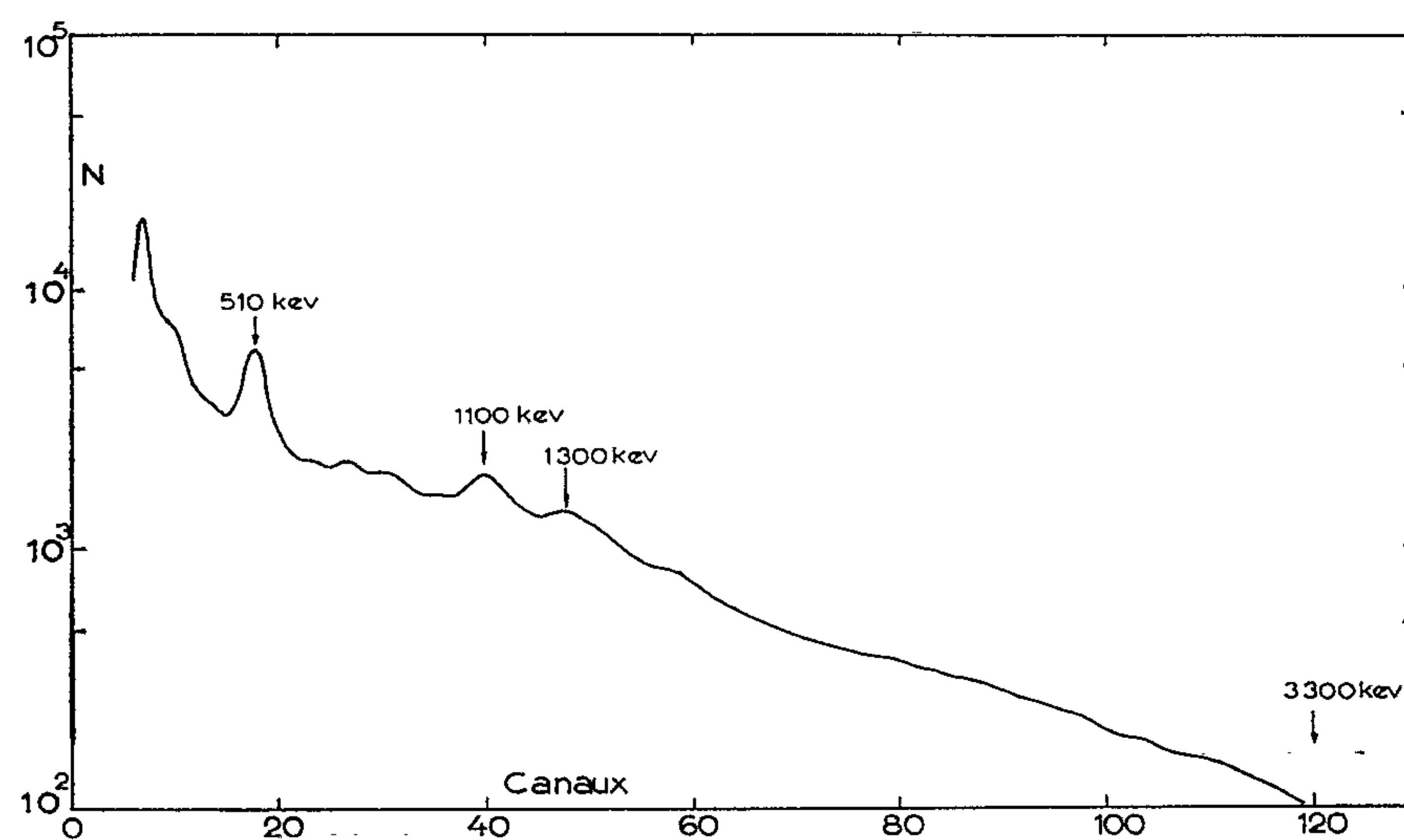


Fig. 1 *b*.

a. Spectre γ de ^{172}Hf (0-510 keV);
b. Spectre γ de ^{172}Hf (510-3 300 keV).

Nous avons trouvé la période de ^{172}Ta égale à 44 ± 1 mn en désaccord avec la valeur obtenue par Butement [3] ($23{,}6 \pm 1{,}2$ mn).

b. Mesure de la période du premier état excité de ^{172}Hf. — On a réalisé des coïncidences retardées entre le rayonnement γ de 208 keV (transition $4^+ \rightarrow 2^+$) et les électrons de conversion de la transition 92 keV ($2^+ \rightarrow 0^+$) (*fig.* 2). La courbe de résolution est obtenue en utilisant une

source de ^{60}Co dans les mêmes conditions, compte tenu des erreurs statistiques et des erreurs de calibration ([2]) en temps du circuit, on a

$$T_{\frac{1}{2}}(2^+ \to 0^+)\,^{172}\mathrm{HF} = 1{,}55 \pm 0{,}10 . 10^{-9}\ \mathrm{s}.$$

Discussion. — La probabilité de transition expérimentale peut être comparée à la probabilité de transition calculée à partir du modèle à particule indépendante. Le facteur d'accélération F_{ω} est donné par

$$F_{\omega} = \frac{\lambda_{\exp}}{\lambda_{\mathrm{P.I.}}} = \frac{\ln 2}{7{,}4\, T_{\frac{1}{2}}(1+\alpha)\, E^5_{(\mathrm{MeV})} A^{\frac{4}{3}}} \cdot 10^{-7},$$

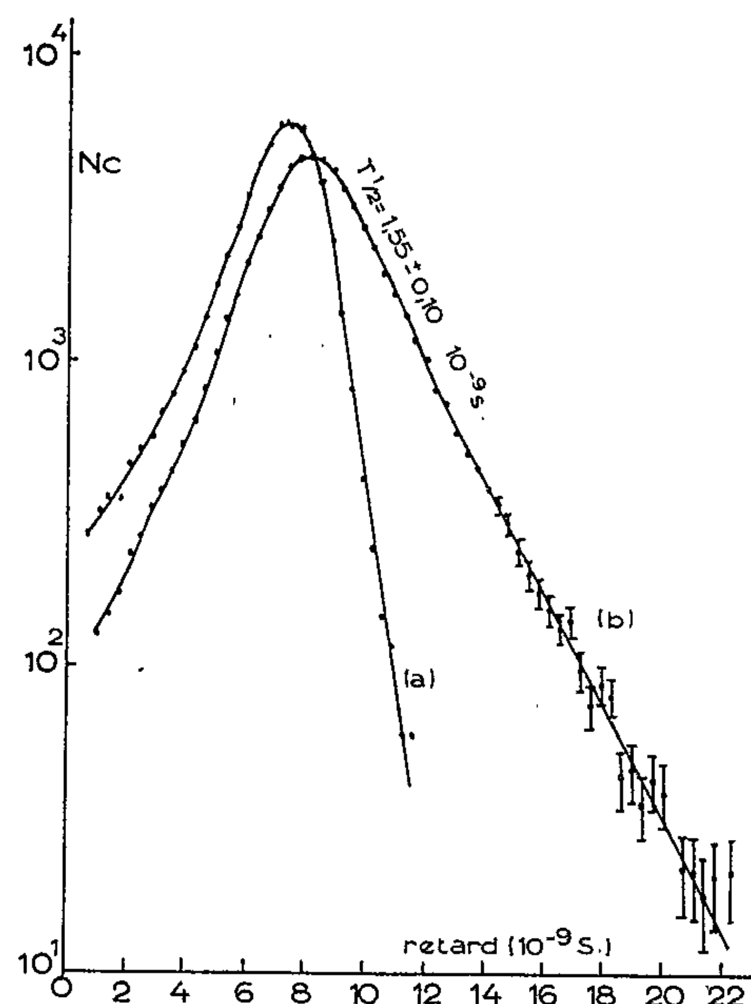


Fig. 2.

a. Courbe de résolution (^{60}Co $\to$ ^{60}Ni);
b. Période de premier état excité de ^{172}Hf.

où α est le coefficient total de conversion interne. Dans le cadre de la théorie des noyaux déformés ([5]) on peut calculer la probabilité de transition réduite à partir de

$$\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}(1+\alpha)} = \frac{4\pi}{75}\,\frac{1}{\hbar}\left(\frac{E}{\hbar C}\right)^5 B(E2,\ 2^+ \to 0^+),$$

le moment quadrupolaire intrinsèque est donné par

$$B(E2,\ 2^+ \to 0^+) = \frac{e^2 Q_0^2}{16\pi},$$

ce qui permet de calculer le paramètre de déformation β

$$Q_0 = \frac{3}{\sqrt{5\pi}} Z . R_0^2 \beta (1 + 0{,}16\,\beta + \ldots).$$

Dans les expressions de F_w et de $B(E2, 2^+ \rightarrow 0^+)$, E intervient à la puissance 5, on pourrait donc penser que ces facteurs sont très sensibles à l'énergie de la transition, en fait E^5 intervient toujours multiplié par $(1 + \alpha)$, pour les énergies considérées, α est toujours plus grand que 1, comme il varie à peu près comme E^{-5}, le facteur $(1 + \alpha) E^5$ varie peu avec l'énergie, ce qui explique la faible dépendance de F_w et de $B(E2, 2^+ \rightarrow 0^+)$ vis-à-vis de l'énergie des transitions.

En utilisant $E = 92 \pm 1$ keV, on a trouvé

$$B(E2, 0^+ \rightarrow 2^+) = 5,6 \pm 0,4, \quad e^2.10^{-48}\ cm^4;$$
$$Q_0 = 7,5 \pm 0,26, \quad 10^{-24}\ cm^2;$$
$$\beta = 0,29.$$

Dans le tableau I, nous avons donné les valeurs d'énergies du premier état excité des isotopes de l'hafnium, les périodes et les facteurs d'accélération de chaque transition par rapport au modèle de Weisskopf.

TABLEAU I.

Noyau.	$E_{(keV)}$.	$T_{\frac{1}{2}}.10^{-9}$ s.	F_w.
^{172}Hf..................	92,00	1,55 ± 0,10	192 ± 10
^{174}Hf..................	90,90	1,64 ± 0,10 (²)	184 ± 10
^{176}Hf..................	88,30	1,39 ± 0,04 (⁶)	222 ± 10
^{178}Hf..................	93,10	1,5 ± 0,10 (²)	182 ± 10
^{180}Hf..................	93,30	1,53 ± 0,06 (⁶)	175 ± 10

On constate un maximum de F_w pour ^{176}Hf (N = 104). Dans une étude (²) systématique des isotopes de l'hafnium, nous avons montré la présence d'un maximum de déformation pour N = 104, ce qui explique bien le maximum de F_w pour ce nombre de neutron.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(¹) En congé de l'Université d'Ein Shams, Le Caire (Égypte).

(²) H. ABOU-LEILA, N. N. PERRIN et J. VALENTIN (à paraître).

(³) F. D. S. BUTEMENT et G. B. BRISCOE, *J. Inorg. nuclear chem.*, 20, 1961, p. 171.

(⁴) R. BERNAS, J. L. SARROUY et J. CAMPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191.

(⁵) K. ALDER et coll., *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1959, p. 432.

(⁶) F. K. MC GOWAN, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 542; D. B. FOSSAN et B. HERSKEND, *Nucl. Phys.*, 40, 1963, p. 24; A. W. SUNYAR, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 653; M. BIRK, G. GOLDRING et Y. WALFSON, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 730; ANGELA, C. LI et A. SCHWARZSCHILD, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 2664.

(*Laboratoire Joliot-Curie, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ERRATUM

(*Comptes rendus* du 24 août 1964.)

Note présentée le même jour, de MM. *Charles Goillot* et *Olivier Costa de Beauregard*, Mise en évidence expérimentale d'un phénomène nouveau : l'effet inertial de spin sur corps d'épreuve ferromagnétique :

Page 1513, tableau II, sur la ligne des valeurs de R, *au lieu de*

$$\text{R.} \qquad \frac{\mathcal{O}_i}{2}. \qquad \frac{\mathcal{O}_i}{2}.$$

lire

$$\text{R.} \qquad \frac{\mathcal{O}_i}{2}. \qquad \frac{\mathcal{O}_e}{2}.$$



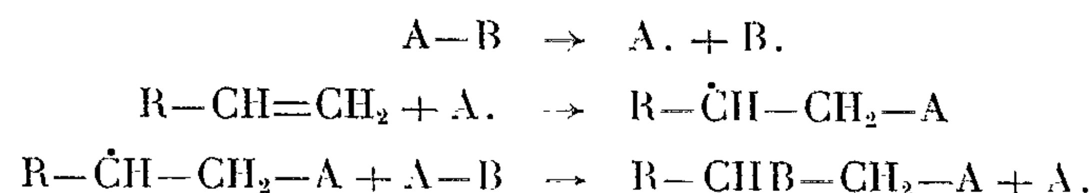
CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions d'addition initiées par les rayonnements de grande énergie.* Note (*) de M. **Guy Rabilloud**, transmise par M. Louis Néel.

Sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique de grande énergie, un certain nombre de composés organiques sont susceptibles de s'additionner sur la double liaison d'un hydrocarbure éthylénique. Ces réactions constituent un remarquable processus pour synthétiser de nombreux corps organiques. On a étudié, entre autres, l'addition des alcools, des amines, des aldéhydes, des thiols et des alcoylphosphites.

Nous avons montré dans une Note préliminaire ([1]) que l'irradiation de solutions diluées d'alcènes dans le tétrabromure de carbone conduisait à l'addition de CBr_4 sur la double liaison éthylénique. Cette réaction d'addition a été étendue à d'autres composés susceptibles de donner naissance à une réaction en chaîne : tétrachlorure de carbone, trichlorosilane, méthyldichlorosilane, trialcoyl et triarylsilanes, etc. ([2]).

Nous nous proposons de décrire brièvement les résultats obtenus en irradiant des solutions d'alcènes dans différents solvants dont les fragments de radiolyse peuvent saturer la double liaison d'un composé éthylénique : alcools, amines, aldéhydes, thiols et phosphite neutre de méthyle.

Le schéma réactionnel qui représente ce type de réactions fait intervenir des radicaux libres comme éléments porteurs de chaînes :



$$\mathrm{A{-}B} \rightarrow \mathrm{A.} + \mathrm{B.}$$

$$\mathrm{R{-}CH{=}CH_2} + \mathrm{A.} \rightarrow \mathrm{R{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}A}$$

$$\mathrm{R{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}A} + \mathrm{A{-}B} \rightarrow \mathrm{R{-}CHB{-}CH_2{-}A} + \mathrm{A.}$$

avec terminaison par recombinaison des radicaux ou formation de radicaux allyliques inactifs.

1. *Addition des alcools.* — Urry et coll. ([3]) ont montré que la constante de transfert dans la réaction d'addition d'un alcool sur un alcène était plus élevée dans le cas des alcools secondaires. Ce résultat nous a conduit à étudier préférentiellement l'addition du propanol-2 sur l'hexène-1.

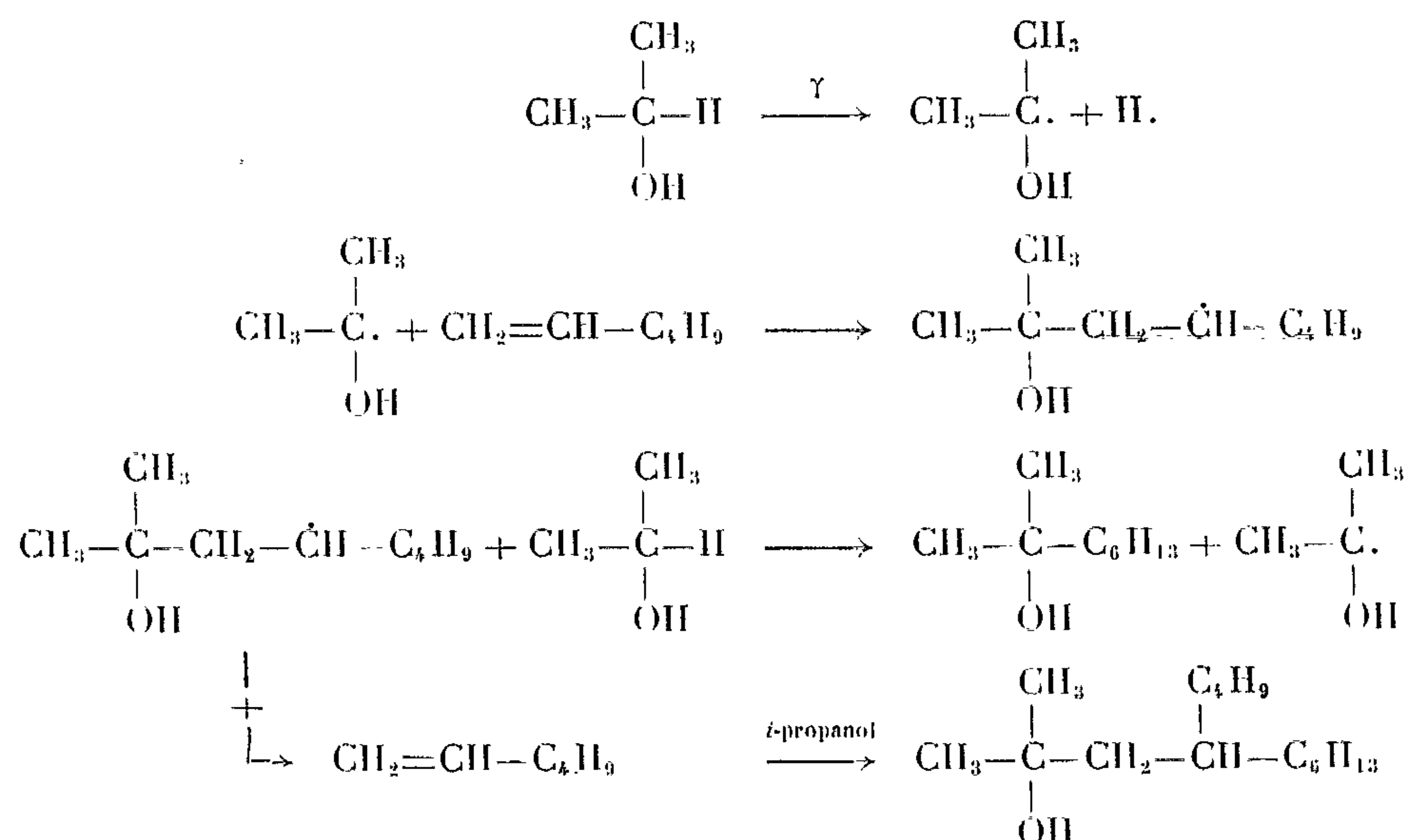
L'irradiation d'une solution d'hexène-1 (9 g = 0,1 mole) dans l'isopropanol (152 ml = 2 moles) à 30°C pendant 19 h permet d'isoler deux composés :

— le méthyl-2 octanol-2 : 0,25 g (*voir* tableau I);

— un alcool en $C_{15}H_{32}O$: 0,25 g; $\acute{E}_{12}$ 148°C; n_D^{20} 1,4440.

Le premier de ces alcools est identifié par comparaison avec un échantillon authentique préparé par action de l'acétone sur le bromure d'hexylmagnésium. (Point de fusion de l'allophanate : F 113°C.)

La formation de ces alcools secondaires pourrait faire appel au mécanisme suivant :



Le rendement radiochimique global (G_g) pour une intensité de dose de rayonnement γ de $6{,}338.10^5$ rad/h serait :

$$G_g = \frac{\text{Nombre de molécules d'alcool formées}}{100 \text{ eV}} = 1{,}059.$$

En admettant un rendement radicalaire $G_R = 6{,}7$ dans la radiolyse de l'isopropanol [5], on voit que la longueur des chaînes cinétiques données par

$$L = \frac{G_g}{G_R} = \frac{1{,}059}{6{,}7} = 0.158$$

est très inférieure à l'unité. La réaction se propage plutôt par une suite de réactions de captation que par un mécanisme en chaînes longues.

Note. — Si l'hexène-1 est remplacé par l'hexène-2, toutes les autres conditions étant identiques, nous n'avons pu isoler de produits d'addition.

2. *Addition des amines.* — Dans une étude sur les réactions d'addition des amines sur les alcènes, Urry et Juveland [4] ont montré que les azacyclanes (et, en particulier, la pipéridine) présentaient la meilleure réactivité en face des alcènes aliphatiques simples. Une solution d'hexène-1 (9 g = 0,1 mole) dans la pipéridine (150 ml = 1,53 moles) est irradiée dans une gammacell pendant 19 h à 30°C avec une intensité de dose de rayonnement γ de $6{,}338.10^5$ rad/h. La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler 0,6 g d'hexyl-2 pipéridine ($É_{16}$ 112°C; n_D^{20} 1,4579) dont le chlorhydrate a un point de fusion, F 163°C.

La formation de ce produit d'addition implique la radiolyse d'une liaison carbone-hydrogène sur le carbone en α de la pipéridine et addition ultérieure des fragments de radiolyse sur la double liaison éthylénique. Le rendement radiochimique global est à peine supérieur à celui de l'isopropanol :

$$G_g = \frac{\text{Nombre de molécules d'hexylpipéridine}}{100 \text{ eV}} = 1,987.$$

TABLEAU I.

	Irradiation.			Produits formés.				
Solvant d'addition.	T (°C).	Durée (h).	Intensité de dose (eV/s/g).	Noms.	Rdt (%).	Distillation (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	G_g (**).
Propanol 2......	30	19	$1,09.10^{16}$	Méthyl-2 octanol-2	1,7	$85/_{13}$	1,4287	1,059
Pipéridine.......	30	19	»	Hexyl-2 pipéridine	3	$112/_{16}$	1,4579	1,987
Éthanal.........	19	24	$1,11.10^{16}$	Octanone-2	44	$170,5/_{745}$	1,4160	46,13
Propanal........	27	22	»	Nonanone-3	18	$188/_{750}$	1,4227	14,56
Butanal.........	31	19	»	Décanone-4	26	$206/_{750}$	1,4253	16,10
Heptanal........	27	22	»	Tridécanone-7	47	$139/_{12}$	1,4390 (*)	31,01
Benzènethiol.....	30	19	$1,08.10^{16}$	Hexylthio-benzène	96	$147/_{16}$	1,5368	98,13
Phosphite de méthyle.......	33	17	»	Hexylphosphonate de méthyle	85	$125,5/_{14}$	1,4286	67,16

(*) Indice mesuré sur le produit en surfusion (tridécanone-7 : F 30°C).

(**) Cette valeur de G_g est une valeur apparente. La valeur réelle n'est connue avec précision que lorsqu'on a déterminé la vitesse initiale de formation du composé d'addition.

Note. — Comme dans le cas précédent, il n'y a pas d'addition sur la double liaison interne de l'hexène-2.

3. *Autres réactions d'addition.* — Nous avons réuni dans le tableau I les résultats obtenus avec d'autres solvants d'addition tels que l'éthanal, le propanal, le butanal, l'heptanal, le benzènethiol et le phosphite de méthyle. Nous traiterons chacune de ces réactions en détail dans une série de communications ultérieures.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) G. RABILLOUD et P. TRAYNARD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1505.
(2) G. RABILLOUD, Travaux en cours de publication.
(3) W. H. URRY, F. W. STACEY, R. D. HUYSER et O. O. JUVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 450.
(4) W. H. URRY et O. O. JUVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3322.
(5) G. E. ADAMS, J. H. BAXENDALE et R. D. SEDGWICK, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 854.

(*Institut Français du Pétrole, Département de Recherches, Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Grenoble, Isère.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Sur les anomalies du polymorphisme de l'uranium pulvérulent dispersé dans un milieu inerte.* Note (*) de MM. **Jean Besson, Pierre L. Blum, Philippe Guinet** et **Jean Laugier**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de dispersions d'uranium pulvérulent dans un milieu inerte tel que le dioxyde d'uranium ou l'oxyde de béryllium, révèle l'existence d'une transformation réversible correspondant à un changement de phase *direct* $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ Les points de transformation habituels, lorsqu'ils apparaissent, présentent au chauffage comme au refroidissement, des altérations plus ou moins profondes. L'importance de ces anomalies dépend essentiellement de l'homogénéité de la dispersion et de la taille des particules métalliques dont l'énergie superficielle paraît être à l'origine des phénomènes observés.

Dans une Note précédente, Grégoire et coll. ([1]) signalent l'existence d'anomalies dans le polymorphisme de l'uranium pulvérulent, seul ou mélangé à du graphite, et attribuent ces phénomènes à l'énergie de surface résultant de l'état de division du métal. En outre, ils établissent l'existence d'une transformation (C_2R_2) inconnue.

L'étude du système U-UO_2 nous a conduits à préparer des dispersions d'uranium dans son dioxyde, soit par fusion à l'arc, soit par frittage de poudre d'uranium d'origine calciothermique et de dioxyde pulvérulent. Les méthodes d'investigation utilisées ont été essentiellement l'analyse thermique différentielle (A. T. D.) et l'examen cristallographique à l'aide d'une chambre à rayons X à haute température ([2]) et, accessoirement, la dilatométrie et la mesure de résistivité.

Bien que les deux techniques de préparation nous aient donné les mêmes résultats, nous avons préféré la méthode d'agglomération par frittage qui, seule, permet d'obtenir des mélanges en toutes proportions, d'une homogénéité suffisante. Pour les examens aux rayons X, nous avons dû remplacer l'oxyde d'uranium, trop absorbant, par l'oxyde de béryllium, le comportement des mélanges U-BeO étant identique, comme nous l'avons vérifié, à celui des mélanges U-UO_2.

Les courbes de la figure 1 montrent quelques enregistrements A. T. D. caractéristiques obtenus avec des mélanges contenant des proportions croissantes d'uranium. De façon générale, on constate que la complexité des enregistrements est d'autant plus grande que la teneur en métal est plus élevée. Les résultats obtenus à l'aide des rayons X, permettent de donner des phénomènes observés l'interprétation suivante, en fonction de la taille et de l'homogénéité de la dispersion des particules :

1° *Dispersion homogène de particules d'uranium de taille inférieure à 20 μ.* — C'est le cas de mélanges U-UO_2 contenant moins de 15 % d'uranium en poids. On observe, dans ces conditions, une transformation réversible unique $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ vers 735°C (*fig.* 1 *a*). L'existence d'une telle transformation a été également confirmée par dilatométrie et par mesure

de résistivité sur des produits obtenus par fusion. Il faut remarquer que la cinétique de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est très lente, ce qui explique que cette transformation s'achève toujours par un petit pic exothermique, correspondant à la disparition brusque de la phase γ résiduelle.

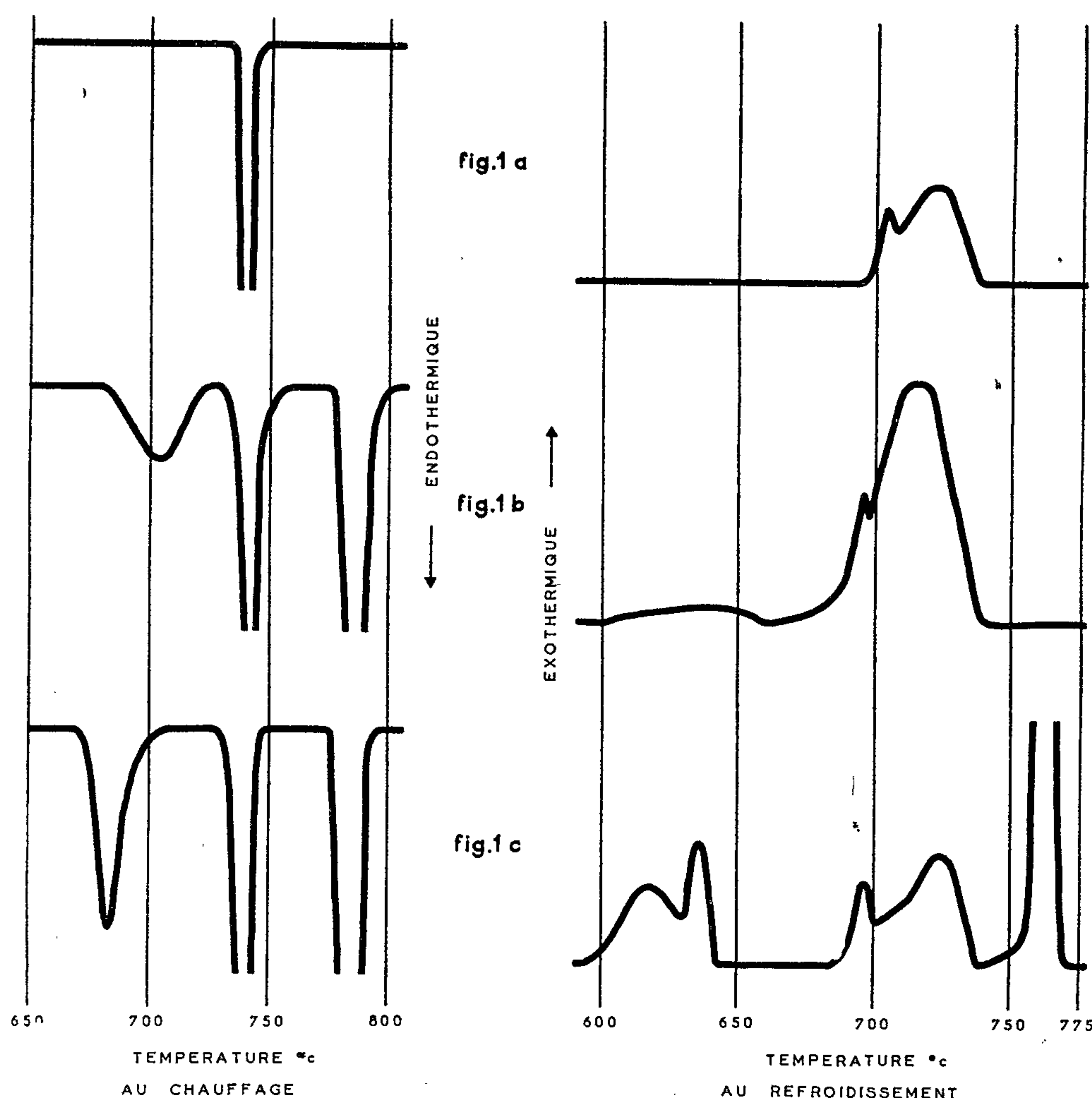


Fig. 1. — Analyse thermique différentielle de mélanges U-UO_2.
Vitesse de montée et de descente : 160° C/h.
(*a*) 15 %; (*b*) de 15 à 60 %; (*c*) 60 %.

2° *Dispersions moins homogènes contenant des particules isolées* (< 20 μ), *ainsi que des aggrégats de telles particules, mais de taille réduite.* — Ces derniers sont responsables de l'apparition, au chauffage, d'une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ à cinétique très lente et d'une transformation $\beta \rightarrow \gamma$ à peu près normale. Par contre, au refroidissement, ces aggrégats se comportent comme les particules isolées et seul $\gamma \rightarrow \alpha$ apparaît (*fig.* 1 *b*). Ce cas se présente pour des mélanges contenant de 15 à 60 % environ de métal pulvérulent.

3° *Dispersions hétérogènes, contenant des aggrégats de dimensions de plus en plus importantes : c'est le cas des mélanges contenant plus de* 60 % *d'uranium.* — Dans ces conditions, en plus de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ qui se manifeste encore, on voit réapparaître les transformations habituelles ($\alpha \rightleftharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \gamma$) au chauffage comme au refroidissement, mais leur vitesse, surtout en ce qui concerne $\alpha \rightleftharpoons \beta$, dépend notablement de la taille des aggrégats. La figure 1 *c* montre un exemple caractéristique des enregistrements obtenus. Au chauffage, on constate encore un

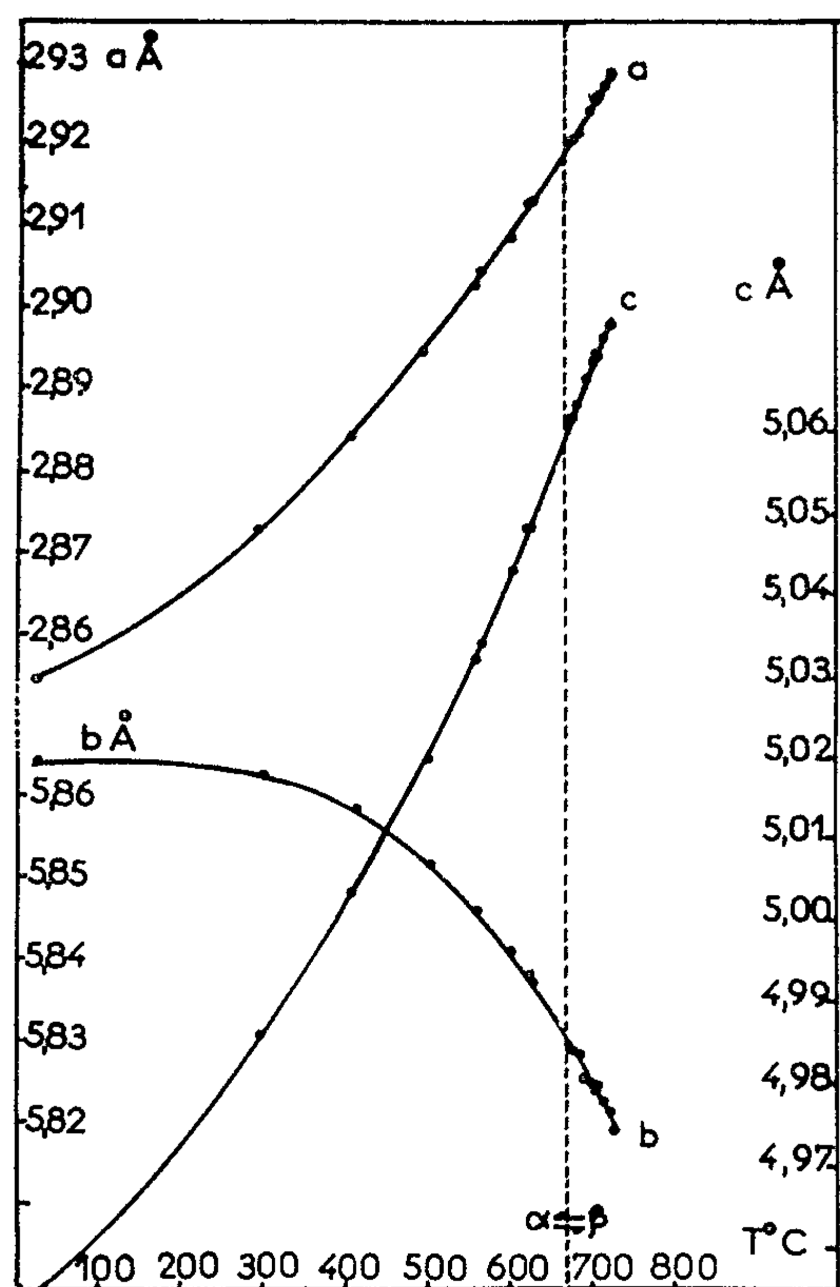


Fig. 2. — Paramètres de U_α en fonction de la température.

étalement anormal de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Au refroidissement, la transformation inverse subit un véritable dédoublement. L'un des pics de forme aiguë correspond à la transformation normale d'aggrégats très importants; il est suivi d'un pic nettement amorti et affecté d'une hystérésis importante, pic qui serait dû à des aggrégats de dimensions plus petites.

L'apparente complexité de ces phénomènes peut trouver son explication dans l'état de division du métal pulvérulent, comme l'ont déjà suggéré Grégoire et coll. La structure cristalline de la phase β présente en effet un caractère particulier et ses transformations pourraient être profondément perturbées par les énergies mises en jeu du fait de la dispersion

de l'uranium dans une matrice inerte. Le schéma proposé permet, en tout cas, d'expliquer les phénomènes signalés par les auteurs cités plus haut. La transformation (C_2R_2), notamment, n'est autre qu'un changement de phase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, lequel disparaît rapidement avec le frittage de la poudre d'uranium.

La figure 2 montre que les paramètres cristallins de la phase α évoluent de façon tout à fait régulière au-delà de la température normale de transformation. Un travail analogue est en cours sur l'évolution du paramètre de la phase γ entre 735 et 775°C, température normale d'apparition de cette phase.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) P. GRÉGOIRE, P. AZAM et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2481.

(2) J. LAUGIER et P. L. BLUM, Rapport C. E. A., n° 2426, 1964.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

RADIOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des oxydes de protactinium.* Note (*)
de Mlle **Tatiana Stchouzkoy**, MM. **Henri Pézerat**, **Georges Bouissières** et **Roland Muxart**, présentée par M. Georges Champetier.

On a examiné systématiquement la forme cristalline d'oxydes de protactinium obtenus dans différentes conditions expérimentales. L'influence du mode de préparation et notamment de la température de calcination, a été étudiée.

Les formes cristallines des oxydes de protactinium ont fait l'objet de différentes recherches [(1), (2), (3)]. Des divergences apparaissent entre les résultats obtenus, et de plus ceux-ci sont incomplets. En particulier, les températures de transition entre les phases n'ont pas été précisées. Nous nous sommes donc proposés de reprendre dans le cadre d'une étude générale du peroxyde et des oxydes de protactinium, l'examen systématique des formes cristallines de ces composés en fonction de leur mode d'obtention et notamment de la température de calcination. Nous ne rapporterons dans cette Note que les observations essentielles, l'ensemble des résultats devant faire l'objet ultérieurement d'une publication détaillée.

Les oxydes examinés ont été préparés en précipitant le protactinium d'une solution sulfurique, par hydrolyse, par action de l'ammoniaque ou de l'eau oxygénée. Les précipités formés ont été ensuite séchés avant de subir un traitement thermique à différentes températures, pendant des temps variables, en présence d'air ou d'oxygène.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus avec des échantillons en poudre contenus dans de petites ampoules cylindriques en plexiglas et en utilisant une chambre à grande résolution de 153 mm de diamètre et la radiation K_α du cobalt. Une nouvelle méthode de correction des effets d'absorption et de divergence du faisceau a permis d'améliorer la précision des résultats.

Trois phases cristallines ont été identifiées : une phase cubique, une phase quadratique et une phase hexagonale. Une quatrième phase non encore identifiée a été également observée. L'apparition de ces diverses phases est directement conditionnée par la température de chauffage. Mais ni le mode de préparation, ni la nature de l'atmosphère, air ou oxygène, lors du chauffage, ne semblent avoir d'influence notable sur la forme cristalline de l'oxyde.

Les produits obtenus à des températures inférieures à 500°C sont amorphes ou quasi amorphes. Un début d'organisation en « phase pseudocubique faces centrées » a lieu entre 500 et 600°C. Vers 650-700°C l'état de cristallisation est encore peu avancé mais permet néanmoins une détermination du paramètre de la maille dont la valeur est $a = 5{,}446 \pm 0{,}002$ Å.

L'élargissement des réflexions observé dans le cas d'échantillons chauffés à des températures comprises entre 700 et 900°C est en faveur de l'appa-

rition progressive d'une phase quadratique dont l'existence à 900°C est certaine, bien que la taille des cristallites soit encore trop faible pour que le rapport c/a puisse être mesuré avec précision.

Les paramètres de la maille quadratique déterminés sur un échantillon bien cristallisé par chauffage à 1000°C pendant 6 h sont les suivants :

$$a = 10,891 \pm 0,001 \text{ Å},$$
$$c = 10,992 \pm 0,002 \text{ Å}, \quad \text{soit} \quad \frac{c}{a} = 1,009.$$

Entre 1100 et 1500°C on obtient une phase hexagonale caractérisée par les paramètres

$$a = 3,820 \pm 0,001 \text{ Å},$$
$$c = 13,225 \pm 0,010 \text{ Å}.$$

En comparant les volumes de maille des différentes phases (après avoir divisé le volume de la maille quadratique par 8 pour tenir compte du fait que ses paramètres sont sensiblement le double de ceux de la maille cubique), on constate que le passage de la forme cubique à la forme quadratique puis hexagonale, s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille. On a, en effet :

Volume de la maille cubique : 161,5 Å^3.

Volume de la maille quadratique : 1 303,8/8 $\simeq$ 163,0 Å^3.

Volume de la maille hexagonale : 167,1 Å^3.

Si l'on se réfère aux études faites sur les oxydes d'uranium ([4]), cette croissance serait compatible avec un enrichissement en protactinium tétravalent, c'est-à-dire avec une libération d'oxygène. Des mesures thermogravimétriques en cours semblent confirmer cette interprétation. En considérant, comme les auteurs cités en références ([2]) et ([3]), que la formule de la phase cubique est Pa_2O_5, il est plausible d'admettre dans l'état actuel de notre travail qu'un chauffage progressif jusqu'à 1500°C transforme ce composé en un oxyde de structure hexagonale dont la formule pourrait être voisine de Pa_4O_9 avec passage par une forme quadratique correspondant à des états d'oxydation intermédiaires.

Rappelons que Sellers et coll. ([2]) ont décrit deux formes de pentoxyde de protactinium : une forme cubique et une forme orthorhombique qui seraient produites dans des conditions expérimentales différentes. D'après Kirby ([3]), ces deux phases existeraient dans un oxyde formé par chauffage à l'air de l'hydroxyde à 670°C. Cependant, selon les résultats de Roberts et Walter, ces deux formes pourraient n'être qu'une seule et même phase quadratique ($a = 5,433$ Å et $c = 5,488$ Å), ces auteurs n'ayant pas mis en évidence d'autres formes cristallines ([5]). La transformation progressive par chauffage de la phase cubique en phase quadratique que nous avons observée, transformation qui résulterait d'une perte d'oxygène, pourrait expliquer certaines de ces divergences.

Notons enfin qu'une forme hexagonale a déjà été identifiée dans un échantillon d'oxyde chauffé en présence d'oxygène à 1100°C (6).

Nous poursuivons cette étude pour mieux préciser les températures de transition des différentes phases cristallines et confirmer leurs formules chimiques.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) R. ELSON, SH. FRIED, PH. SELLERS et W. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5791.

(2) PH. SELLERS, SH. FRIED, R. ELSON et W. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5935.

(3) H. KIRBY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 1961, p. 8.

(4) *Voir* P. PERIO, *Nouveau Traité de Chimie minérale* de P. PASCAL, 15, 1961, p. 243.

(5) Travail cité d'après D. BROWN et A. MADDOCK, *Quart. Rev.*, 17, n° 3, 1963, p. 334.

(6) *Voir* R. ELSON, *Actinide Elements*, Seaborg et Katz, New-York, 1954, p. 115.

(*Institut du Radium, Laboratoire d'Arcueil*
et *Institut National de Recherche chimique appliquée.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la copolymérisation de l'anhydride maléique avec la phénylvinylcétone et avec la méthylvinylcétone.* Note (*) de MM. **Leszek Strzelecki** et **Jean Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

Les copolymères : anhydride maléique-phénylvinylcétone et anhydride maléique-méthylvinylcétone, possèdent une structure avec prédominance de cétones dans la chaîne du polymère. Tous les copolymères obtenus donnent une fluorescence dans les solutions acétoniques.

Nous avons cherché les conditions les plus favorables pour effectuer une copolymérisation radicalaire de l'anhydride maléique avec la phénylvinylcétone et de l'anhydride maléique avec la méthylvinylcétone. Nous avons toujours utilisé le peroxyde de benzoyle comme initiateur de cette réaction.

La phénylvinylcétone a été préparée par déhydrochloruration de la β-chloropropiophénone selon la méthode d'Allen et coll. [1]. La β-chloropropiophénone a été préparée à partir du chlorure d'acide β-chloropropionique [2]. La phénylvinylcétone a été purifiée par chromatographie sur alumine à la température de 0°C; n_D^{21} 1,5585 [lit., n_D^{20} 1,5588 [2]]. La méthylvinylcétone, commerciale, a été purifiée par distillation. L'anhydride maléique a été recristallisé dans le chloroforme et ensuite distillé sous pression réduite : F 53°C.

a. Copolymérisation de l'anhydride maléique avec la phénylvinylcétone. — Les quantités appropriées de monomères ont été placées dans du benzène anhydre et chauffées à des températures différentes pendant 10 h ou plus. Par tous ces essais nous avons utilisé la même quantité de peroxyde de benzoyle qui représente 0,6 % du poids des quantités équimolaires de monomères. Les réactions ont été conduites en atmosphère inerte. Les résultats expérimentaux sont rapportés dans le tableau I.

Tous les copolymères obtenus sont solubles dans l'acétone, le chloroforme, le tétrahydrofuranne et le dioxanne. En solution (sauf dans le dioxanne) ils donnent une fluorescence violette. L'accroissement du nombre de motifs anhydride maléique dans la chaîne du copolymère entraîne une intensification de cette fluorescence. Ils sont également solubles dans le diméthylformamide en donnant les solutions jaunes avec une forte fluorescence verte.

Les copolymères de 1 à 4 sont solubles dans le benzène. Les copolymères 5, 6, 8 et 10 gonflent et se dissolvent partiellement. Les copolymères 7 et 9 gonflent légèrement. Tous les copolymères sont insolubles dans l'éther, l'éther de pétrole, l'éthanol et le méthanol.

TABLEAU I.

Expérience n°	Rapport molaire des monomères dans le mélange réactionnel initial. AM.	PhVC.	Temps de réaction (h).	Température de réaction (°C).	Conversion (%).	Rapport molaire des constituants dans le copolymère. AM.	PhVC.
1.....	50	50	10	65	35,5	14	86
2.....	60	40	10	65	31	12	88
3.....	70	30	10	65	27	11	89
4.....	80	20	10	50	30,5	19	81
5.....	80	20	10	65	31	22	78
6.....	80	20	10	80	39,5	22	78
7.....	80	20	10	135 (*)	44	36	64
8.....	80	20	24	65	42,5	26	74
9.....	80	20	30	80	32,5	32	68
10.....	90	10	10	65	14	23	77

Expérience n°	Analyse élémentaire. C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	F (**) (°C).	Observations.
1.....	78,26	78,21	5,67	6,46	145-151	Poudre blanche
2.....	78,73	78,84	5,73	6,05	144-153	» »
3.....	79,04	78,90	5,76	6,43	144-151	» »
4.....	76,93	76,99	5,50	5,99	147-152	» »
5.....	76,11	76,06	5,40	5,47	153-158	» »
6.....	76,11	76,03	5,40	5,75	150-161	» »
7.....	72,13	72,15	4,91	4,98	155-168	» ivoire très clair
8.....	75,01	75,05	5,27	5,64	152-160	» » »
9.....	73,30	73,28	5,05	5,11	158-170	» » clair
10.....	75,84	75,82	5,37	5,79	153-162	» blanche

AM, anhydride maléique; PhVC, phénylvinylcétone.
(*) Dans le xylène.
(**) Température de fusion mesurée sur l'appareil pour déterminer le point de fusion « Büchi ».

Nous pouvons constater qu'en utilisant le rapport molaire : anhydride maléique, 80; phénylvinylcétone, 20, dans le mélange réactionnel initial, le rendement en copolymère et le nombre de motifs anhydride maléique augmente avec l'augmentation de la température et de la durée de la réaction.

Les spectres infrarouges montrent l'existence des bandes à 1848 et 1779 cm^{-1} (anhydride alicyclique pentagonal) et à 1678 cm^{-1} (arylcétone).

b. Copolymérisation de l'anhydride maléique avec la méthylvinylcétone. — Les réactions ont été conduites dans le nitrobenzène à des températures de 60, 70 et 90°C et à 65°C sans solvant, pendant 24 h en atmosphère

inerte. La quantité de peroxyde de benzoyle est la même que dans les essais précédents. Les résultats expérimentaux sont rapportés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Expérience n°	Rapport molaire des monomères dans le mélange réactionnel initial. AM.	MVC.	Temps de réaction (h).	Température de réaction (°C).	Conversion (%).	Rapport molaire des constituants dans le copolymère. AM.	MVC.
1.....	80	20	24	60	10	27	73
2.....	80	20	24	65 (*)	13	27	73
3.....	80	20	24	70	21	27	73
4.....	80	20	24	90	22	27	73

Expérience n°	Analyse élémentaire. C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	F (**) (°C).	Observations.
1.....	61,88	61,71	6,39	7,03	171-175	Poudre beige très clair
2.....	61,88	62,13	6,39	6,49	150-155	» »
3.....	61,88	61,72	6,39	6,69	171-176	» ivoire très clair
4.....	61,88	62,07	6,39	6,48	327 (***)	» beige clair

AM, anhydride maléique; MVC, méthylvinylcétone.
(*) Sans solvant.
(**) Température de fusion mesurée sur microscope à platine chauffante de « Reichert ».
(***) Point de fusion instantanée mesuré sur le bloc Maquenne (244°C, ramollissement et décomposition).

Les copolymères obtenus sont solubles dans l'acétone, le tétrahydrofuranne et le diméthylformamide. En solution ils donnent une fluorescence vert jaunâtre. Ils sont insolubles dans le benzène, le chloroforme, le dioxanne, l'éther, l'éther de pétrole, l'éthanol et le méthanol.

Nous avons observé qu'avec l'augmentation de la température de la réaction le rendement en copolymère croît. Mais nous n'avons constaté aucun changement dans le rapport molaire des constituants dans les copolymères obtenus.

Les spectres infrarouges montrent l'existence des bandes à 1848 et 1779 cm^{-1} (anhydride alicyclique pentagonal) et à 1715 cm^{-1} (cétone aliphatique linéaire).

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) C. F. H. ALLEN, A. C. BELL, ALAN BELL et J. VAN ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 656.
(2) C. S. MARVEL et D. J. CASEY, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 957.

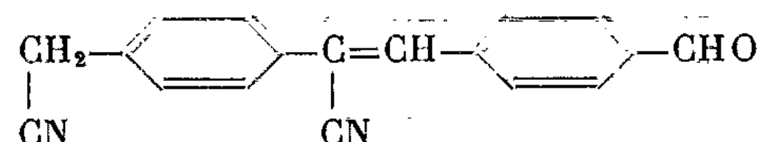
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polycondensation de composés à méthylènes activés et de dialdéhydes.* Note (*) de MM. **Jean Golé** et **Daniel Debord**, présentée par M. Georges Champetier.

Le cyanure de paraxylylène et l'acide paraphénylène diacétique réagissent avec le téréphtaldialdéhyde sous des influences diverses pour donner des produits de condensation à forte conjugaison interne.

Parmi les réactions de polycondensation permettant d'aboutir à des composés macromoléculaires à doubles liaisons conjuguées doués éventuellement de propriétés semi-conductrices, la condensation entre composés à méthylènes activés et à carbonyles conjugués ([1]) nous a paru intéressante. C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier la condensation entre le cyanure de paraxylylène et le téréphtaldialdéhyde d'une part, et l'acide paraphénylène diacétique et le téréphtaldialdéhyde d'autre part.

1. *Condensation du cyanure de paraxylène. — a. Action de l'éthylate de sodium.* — Cet agent a été employé en milieu alcoolique pour condenser le cyanure de benzyle sur le benzaldéhyde ([2]) ou le formol ([3]). Tout récemment, Funke et Schuetze ont publié leurs résultats à propos du cyanure de paraxylylène et du téréphtaldialdéhyde ([4]), alors que nous avions déjà obtenu des résultats sensiblement identiques. L'action de l'alcoolate de sodium nous a conduits à froid à un composé jaune orangé, infusible, insoluble dans les solvants organiques usuels, légèrement soluble dans le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde, très soluble dans l'acide sulfurique concentré. Nous lui attribuons la formule



Analyse : Calculé %, C 79,41; H 4,43; N 10,29; O 5,87; trouvé %, C 79,33; H 4,42; N 9,43 (Dumas).

Cette structure est confirmée par les spectres d'absorption infrarouge.

Si l'on opère au reflux, puis à 150°C en autoclave, on obtient des produits de colorations plus sombres, mais dont l'analyse gravimétrique permet difficilement de définir le degré de condensation. De plus, dès 200°C, il se produit une hydrolyse partielle des fonctions nitriles, prouvée par la formation d'ammoniac et par les spectres d'absorption infrarouge.

En conclusion, l'action de l'éthylate de sodium est limitée et conduit à une hydrolyse des nitriles dès qu'on opère dans des conditions un peu trop rigoureuses.

b. Action de la triéthylamine. — Ce catalyseur, moins basique que l'éthylate de sodium, a été utilisé dans l'anhydride acétique pour condenser

l'acide phénylacétique sur le benzaldéhyde ([5]). Nous avons appliqué les mêmes conditions au cyanure de paraxylylène. En opérant au reflux, nous obtenons rapidement la précipitation d'un solide rouge orangé, insoluble dans la plupart des solvants organiques, soluble dans l'acide sulfurique concentré, et présentant le même spectre d'absorption infrarouge que le produit A.

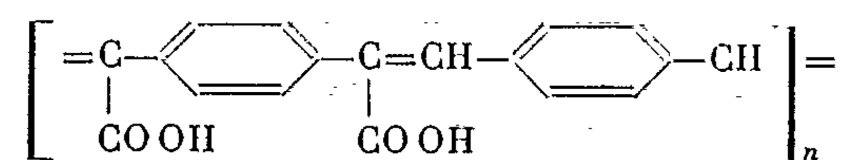
Dans des conditions plus sévères, par exemple à 200°C en autoclave, on obtient des produits brun maron, solubles, dus probablement à la condensation de l'anhydride acétique.

c. Action du chlorure de zinc. — Une ébullition prolongée des produits précédemment obtenus dans le diméthylformamide (DMF) en présence de chlorure de zinc accroît sensiblement le degré de condensation. En effet, on aboutit au bout de 10 h par exemple à un composé rouge vif, de composition : C 80,17 %; H 4,37 %; N 11,07 %. Le pourcentage d'oxygène dû aux groupes aldéhydiques terminaux et calculé par différence (4,39 %), se trouve ainsi notablement abaissé.

d. Action du chlorure de lithium. — Les propriétés basiques du chlorure de lithium en solution dans le diméthylformamide sont connues depuis Holysz ([6]) et ont été utilisées par Roth ([7]) pour la déshydrochloruration du chlorure de polyvinyle. Ce système appliqué à la condensation du cyanure de paraxylylène avec le téréphtaldialdéhyde, donne à 150°C un produit rouge orangé, identique aux composés obtenus avec l'éthylate de sodium et la triéthylamine, et de composition trouvée : C 81,35 %; H 4,36 %;N 10, 45 %.

Le chlorure de lithium en solution dans le diméthylformamide est donc suffisamment basique pour provoquer la condensation cherchée. La propriété que présente le DMF de dissoudre légèrement les produits formés nous laisse espérer que dans des opérations ultérieures nous obtiendrons des degrés de condensation plus élevés. Nous étudions en outre la condensation avec d'autres composés à carbonyles conjugués comme le glyoxal, le diacétyle et le benzile.

2. *Condensation de l'acide paraphénylène diacétique.* — L'acide paraphénylène diacétique est obtenu par hydrolyse acide du cyanure de paraxylylène. On effectue la condensation avec le téréphtaldialdéhyde en présence de triéthylamine et dans l'anhydride acétique ([5]). On obtient ainsi un solide brun marron, très peu soluble dans l'eau et l'alcool, entièrement soluble dans les bases d'où il reprécipite par acidification. Le spectre d'absorption infrarouge confirme la présence des groupements carboxyliques, ce qui permet de lui attribuer la formule



n ne pouvant être déterminé avec précision par les méthodes d'analyses gravimétriques, le produit obtenu étant un mélange de produits de degrés de condensation différents.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) G. I. Kudryavtsev, Vasil'eva, E. A. Sokolova et I. S. Mazel, *Vysoko. Sœdin*, 5, 1963, p. 151-152.
(2) S. Wanzonek et E. M. Smolin, *Org. Syntheses*, 29, 1949, p. 83-84.
(3) W. Funke, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 750-751.
(4) W. Funke et E. C. Schuetze, *Makromol. Chem.*, 74, 1964, p. 71-91.
(5) R. E. Buckles et K. Bremer, *Org. Syntheses*, 33, 1953, p. 70.
(6) R. P. Holysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1955, p. 4432.
(7) Ch. Sadron, J. Parrod et J.-P. Roth, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2206.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

ERRATUMS.

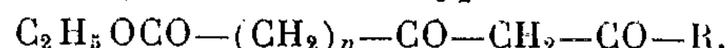
(*Comptes rendus* du 7 septembre 1964.)

Note présentée le même jour, de MM. *Guy Perny*, *Paul Van Den Berghe* et *Bernard Laville-Saint-Martin*, Étude de l'attaque superficielle d'une cathode de cuivre, polycristalline, par des ions d'argon de faible énergie dans un mécanisme de pulvérisation cathodique :

Page 1727, 14e ligne en remontant, *au lieu de* cycles par seconde, *lire* coups par seconde.
» 1729, figure 2, *au lieu de* exp. 2, exp. 1, exp. 2, exp. 2, *lire* exp. 1, exp. 1, exp. 2, exp. 2.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des β-cétodiesters dans la synthèse de β-dicétones esters*. Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Suzanne Gelin** et M. **Jean-Claude Poimbœuf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par acylation des β-cétodiesters, puis décarboxylation par l'eau sous pression à 150°, nous obtenons des β-dicétones du type suivant :

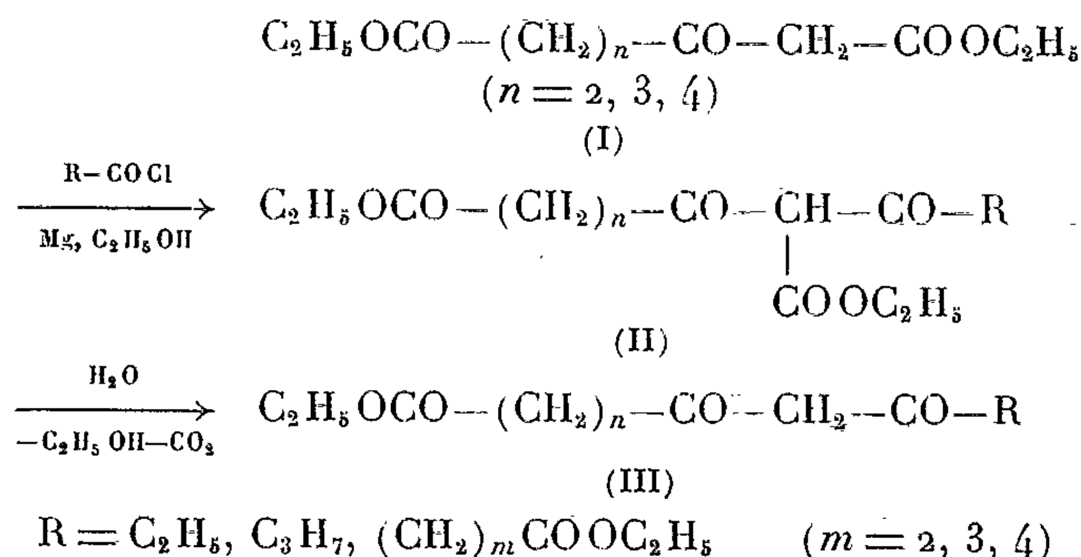


$$C_2H_5OCO-(CH_2)_n-CO-CH_2-CO-R.$$

Les β-cétodiesters (I) dont nous avons décrit une nouvelle méthode de synthèse rapide ([1]), n'ont été que peu utilisés dans les réactions d'acylation; seul le chlorure de l'acide α-chloropropionique a été condensé sur le β-cétoadipate d'éthyle en vue de la synthèse de l'acide (±) carolinique ([2]).

Sur les dérivés éthoxymagnésiens des β-cétodiesters, nous avons fait réagir divers chlorures d'acides et obtenu des α-acyl β-cétodiesters (II) que nous avons soumis à la méthode de décarboxylation déjà décrite ([1]) qui s'avère une méthode très générale de préparation de β-dicétones ou de β-cétoesters, et par simple distillation nous obtenons les β-dicétones esters (III). Toutes ces β-dicétones donnent des dérivés cuivriques que nous avons utilisés pour leur purification. Elles présentent en infrarouge une intense bande d'absorption à 1610 cm^{-1} (β-dicétones énolisées).

Les composés (II) ajoutés à une solution saturée de carbonate de potassium donnent des dérivés potassés qui précipitent sans apparition d'une couche huileuse, ce qui indique qu'ils sont exempts de dérivés O-acylés. Viscontini et Merckling ([3]) avaient déjà constaté la formation presque exclusive de dérivé C-acylé dans l'acylation du dérivé éthoxymagnésien de l'acétylacétate d'éthyle.



$$C_2H_5OCO-(CH_2)_n-CO-CH_2-COOC_2H_5 \quad (n = 2, 3, 4) \quad \text{(I)}$$

$$\xrightarrow[\text{Mg, } C_2H_5OH]{R-COCl} C_2H_5OCO-(CH_2)_n-CO-CH(COOC_2H_5)-CO-R \quad \text{(II)}$$

$$\xrightarrow[-C_2H_5OH-CO_2]{H_2O} C_2H_5OCO-(CH_2)_n-CO-CH_2-CO-R \quad \text{(III)}$$

$$R = C_2H_5,\ C_3H_7,\ (CH_2)_mCOOC_2H_5 \qquad (m = 2, 3, 4)$$

A notre connaissance, seules quelques β-dicétones du type suivant : $R-CO-CH_2-CO-CH_2-COOC_2H_5$, sont connues et nous avons décrit dans une Note précédente ([1]) la synthèse des β-dicétones :



$$CH_3-CO-CH_2-CO-(CH_2)_n-COOC_2H_5, \quad \text{avec } n = 2, 3, 4.$$

Les dérivés éthoxymagnésiens des β-cétodiesters sont préparés par action de 1 mole de ces derniers sur l'éthylate de magnésium, obtenu à partir de 26 g de magnésium, 150 ml d'éthanol absolu, 250 ml de benzène et 5 ml de tétrachlorure de carbone. Après distillation du benzène et de l'alcool en excès, on ajoute 500 ml de benzène anhydre; on porte le mélange réactionnel à 80° et l'on additionne aussi rapidement que possible 1 mole de chlorure d'acide. On abandonne une nuit à température ambiante. Après décomposition sur glace et acide sulfurique, extraction à l'éther, on distille sous pression réduite pour éliminer une tête jusqu'à un point d'ébullition supérieur de 10° à celui du β-cétodiester de départ. Après refroidissement le résidu brut, composé presque exclusivement d'α-acyl-β-cétodiester, est soumis à la décarboxylation par la quantité théorique d'eau à 150°. La β-dicétone est isolée sous forme de dérivé cuivrique qu'on hydrolyse par l'acide sulfurique 2 N en présence d'éther.

Les α-acyl β-cétodiesters (II) sont toutefois distillables pour $n = 2$, 3, 4 avec $R = C_2H_5$, C_3H_7 et $n = 2$ pour $R = (CH_2)_2—COOC_2H_5$. Les autres termes ont un point d'ébullition trop élevé.

Les rendements de l'acylation vont de 50 à 60 %. Ceux de la décarboxylation de 60 à 65 %. Le rendement global varie donc de 30 à 40 %.

Carbéthoxy-5 octanedione-4.6 oate d'éthyle (II, $n = 2$, $R = C_2H_5$) $C_{13}H_{20}O_6$: $É_{0,1}$ 125°; n_D^{25} 1,4652; d_4^{25} 1,1048.

Carbéthoxy-5 nonanedione-4.6 oate d'éthyle (II, $n = 2$, $R = C_3H_7$) $C_{14}H_{22}O_6$: $É_{0,05}$ 130°; n_D^{25} 1,4715; d_4^{25} 1,0904.

Carbéthoxy-6 nonanedione-5.7 oate d'éthyle (II, $n = 3$, $R = C_2H_5$) $C_{14}H_{22}O_6$: $É_{0,05}$ 130°; n_D^{25} 1,4648; d_4^{25} 1,0885.

Carbéthoxy-6 décanedione-5.7 oate d'éthyle (II, $n = 3$, $R = C_3H_7$) $C_{15}H_{24}O_6$: $É_{0,1}$ 148°; n_D^{25} 1,4670; d_4^{25} 1,0766.

Carbéthoxy-7 décanedione-6.8 oate d'éthyle (II, $n = 4$, $R = C_2H_5$) $C_{15}H_{24}O_6$: $É_{0,05}$ 148°; n_D^{25} 1,4698; d_4^{25} 1,0793.

Carbéthoxy-7 undécanedione-6.8 oate d'éthyle (II, $n = 4$, $R = C_3H_7$) $C_{16}H_{26}O_6$: $É_{0,1}$ 153°; n_D^{25} 1,4720; d_4^{25} 1,0618.

Carbéthoxy - 5 nonanedione - 4.6 dioate d'éthyle (II, $n = 2$, $R = (CH_2)_2—COOC_2H_5$) $C_{16}H_{24}O_8$: $É_{0,1}$ 187°; n_D^{25} 1,4705; d_4^{25} 1,1340.

Octanedione-4.6 oate d'éthyle (III, $n = 2$, $R = C_2H_5$) $C_{10}H_{16}O_4$: $É_{0,1}$ 95°; n_D^{25} 1,4570; d_4^{25} 1,0607.

Nonanedione-4.6 oate d'éthyle (III, $n = 2$, $R = C_3H_7$) $C_{11}H_{18}O_4$: $É_{0,05}$ 105°; n_D^{25} 1,4620; d_4^{25} 1,0355.

Nonanedione-5.7 oate d'éthyle (III, $n = 3$, $R = C_2H_5$) $C_{11}H_{18}O_4$: $É_{0,1}$ 110°; n_D^{25} 1,4621; d_4^{25} 1,0397.

Décanedione-5.7 oate d'éthyle (III, $n = 3$, $R = C_3H_7$) $C_{12}H_{20}O_4$: $É_{0,7}$ 117°; n_D^{25} 1,4632; d_4^{25} 1,0197.

Décanedione-6.8 oate d'éthyle (III, $n = 4$, $R = C_2H_5$) $C_{12}H_{20}O_4$: $É_{0,05}$ 115°; n_D^{25} 1,4639; d_4^{25} 1,0273.

Undécanedione-6.8 oate d'éthyle (III, $n = 4$, $R = C_3H_7$) $C_{13}H_{22}O_4$: $É_{0,1}$ 130°; n_D^{25} 1,4635; d_4^{25} 1,0126.

Nonanedione-4.6 dioate d'éthyle [III, $n = 2$, $R = (CH_2)_2-COOC_2H_5$] $C_{13}H_{20}O_6$: $É_{0,05}$ 155°; n_D^{25} 1,4621; d_4^{25} 1,1131.

Décanedione-4.6 dioate d'éthyle [III, $n = 2$, $R = (CH_2)_3-COOC_2H_5$] $C_{14}H_{22}O_6$: $É_{0,1}$ 163°; n_D^{25} 1,4670; d_4^{25} 1,0982.

Undécanedione-4.6 dioate d'éthyle [III, $n = 2$, $R = (CH_2)_4-COOC_2H_5$] $C_{15}H_{24}O_6$: $É_{0,1}$ 175°; n_D^{25} 1,4673; d_4^{25} 1,0800.

Undécanedione-5.7 dioate d'éthyle [III, $n = 3$, $R = (CH_2)_3-COOC_2H_5$] $C_{15}H_{24}O_6$: $É_{0,1}$ 172°; n_D^{25} 1,4693; d_4^{25} 1,0823.

Dodécanedione-5.7 dioate d'éthyle [III, $n = 3$, $R = (CH_2)_4-COOC_2H_5$] $C_{16}H_{26}O_6$: $É_{0,05}$ 168°; n_D^{25} 1,4701; d_4^{25} 1,0725.

Tridécanedione-6.8 dioate d'éthyle [III, $n = 4$, $R = (CH_2)_4-COOC_2H_5$] $C_{17}H_{28}O_6$: $É_{0,05}$ 176°; n_D^{25} 1,4710; d_4^{25} 1,0581.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) R. Gélin et S. Gélin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4783.

(2) L. J. Haynes et J. R. Plimmer, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 1147; L. J. Haynes, J. R. Plimmer et A. H. Stanners, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4661.

(3) M. Viscontini et N. Merckling, *Helv. chim. Acta*, 35, 1952, p. 2280.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, des nitrobenzènes monosubstitués. Expériences récentes.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Gérard Leroyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction des nitrobenzènes *m*-F et *p*-F, *m*-$CONH_2$, O—CH_3 et *p*-CN conduit aux composés attendus. La réduction des nitrobenzènes *p*-$N(CH_3)_2$ et O—NH_2 s'effectue toujours directement en un seul stade à 6 électrons, de même que celle de l'orthonitrophénol et des nitrobenzènes *p*- ou O-alcoylés; cependant, pour ces derniers, les conditions expérimentales influent sur la nature du produit final.

1. *Réduction du méta fluoronitrobenzène.* — Elle peut conduire :

a. au *m*-fluorohydroxylaminobenzène : le potentiel de l'électrode de mercure est maintenu à — 350 mV par rapport à l'électrode de référence au calomel (E. C. S.). L'électrolyte support est H_2SO_4 N/2; la température est inférieure à 20°C.

Cette hydroxylamine a été condensée sur l'aldéhyde benzoïque. La *m*-fluoroisobenzaldoxime, inconnue à ce jour, fond à 110°C.

b. à la *m*-fluoroaniline : H_2SO_4 N; E (E. C. S.) : — 950 mV; 25°C. La *m*-fluoroaniline a été caractérisée par son dérivé benzoylé (F 143°C).

c. au fluoro 2-amino 4-phénol : H_2SO_4 à 25 % en poids; E (E. C. S.) : — 100 mV; 90°C.

Dans ces conditions, la *m*-fluorophénylhydroxylamine subit la transposition de Gattermann. Le fluoro 2-amino 4-phénol (F 172°C) inconnu à cette date a, en outre, été caractérisé par son dérivé O-N-dibenzoylé (F 228°C).

2. *Réduction du méta-nitrobenzamide.*

a. En *m*-hydroxylaminobenzamide : H_2SO_4 N/2 à 20 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 200 mV; 25°C.

Cette hydroxylamine, non signalée dans la littérature, a été caractérisée par son isobenzaldoxime (F 240°C).

b. En *m*-aminobenzamide : H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol E (E. C. S.) : — 950 mV; 25°C.

Cette amine cristallise avec une molécule d'eau (F 75°C), mais peut, par chauffage, être obtenue anhydre (F 114°C) [1].

c. En hydroxy 2-amino 5-benzamide : H_2SO_4 2 N; E (E. C. S.) : — 150 mV; 70°C. Cet aminophénol fond à 194°C [2].

Le choix des conditions expérimentales s'explique par la facilité de transposition de l'hydroxylamine correspondante. De plus, une solution sulfurique plus concentrée et une température plus élevée conduiraient à l'hydrolyse de la fonction amide.

3. *Réduction de l'orthonitrotoluène.*

a. En hydroxylamine : H_2SO_4 N/2; E (E. C. S.) : — 350 mV; température inférieure à 10°C. L'orthohydroxylaminotoluène, très instable et très facilement transposable a été caractérisée par son picrate [F 170°C (*d*)].

b. En amine : en poursuivant la réduction de l'hydroxylamine à — 900 mV, on obtient l'orthotoluidine, qu'on caractérise par son dérivé benzoylé (F 149°C) [3] et par son picrate (F 174°C).

c. En aminophénol : H_2SO_4 25 % en poids, E (E. C. S.) : — 100 mV; 90°C. L'amino 2-hydroxy 5-toluène fond à 179°C [4], son dérivé O-N-dibenzoylé fond à 165°C.

4. *Réduction du parafluoronitrobenzène.* — La réduction de ce composé permet d'obtenir :

a. La *p*-fluorophénylhydroxylamine : H_2SO_4 N/2; E (E. C. S.) : — 350 mV; 15°C.

La parafluorophénylhydroxylamine, inconnue, a été mise en évidence par son isobenzaldoxime (F 172°C).

b. La parafluoroaniline : H_2SO_4 N; E (E. C. S.) : — 950 mV; 25°C. Cette amine a été caractérisée à l'état de parafluorobenzanilide (F 183°C) [5].

5. *Réduction du paranitrobenzonitrile.*

a. En *p*-cyanophénylhydroxylamine : H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 300 mV; 15°C.

Cette hydroxylamine a été caractérisée par son dérivé azoxy (F 220°C) [6].

b. En *p*-aminobenzonitrile : H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 950 mV; 25°C.

Le *p*-aminobenzonitrile fond à 86°C [7].

6. *Réduction de la paranitro N-N-diméthylaniline.* — Quelles que soient les conditions expérimentales (concentration en acide, température, potentiel) la réduction de ce composé s'effectue en un seul stade à 6 électrons.

La *p*-amino N-N-diméthylaniline ainsi obtenue (F 36°C) [8] a été caractérisée par son benzylidène (F 88°C).

7. *Réduction de l'orthonitro N-phénylaniline.* — Ce composé, ortho N substitué, se réduit directement en amine, quelles que soient les conditions expérimentales. La N-phényl-O-phénylène diamine (F 78°C) [9] a été obtenue avec les meilleurs rendements, dans les conditions suivantes : H_2SO_4 N à 30 % d'éthanol; E (E. C. S.) : — 950 mV; 40°C.

8. *Réduction de l'orthonitrophénol.* — La réduction de ce composé conduit directement à l'O-aminophénol (F 174°C) [10] en milieu acide (H_2SO_4 N; E (E. C. S.) : — 300 mV; 70°C) les rendements sont très inférieurs à ceux obtenus en milieu basique (NaOH à 15 %; E (E. C. S.) : — 1 V; 60°C). L'explication de ce phénomène peut être recherché dans une condensation

des produits de réduction transitoire à 4 électrons; d'ailleurs, si la coulométrie en milieu basique correspond bien à 6 électrons, en milieu acide, elle s'arrête à 5,6 électrons environ.

9. *Réduction de l'orthonitroanisole.* — Dans une Note précédente [11] nous avons signalé que la réduction du paranitroanisole s'effectuait en un seul stade à 6 électrons, conduisant au *p*-aminophénol par suite de l'élimination du méthanol.

En fait, si l'élimination du méthanol intervient en effet, dans les conditions suivantes : H_2SO_4 2 N; E (E. C. S.) : — 350 mV; 80°C, la réduction de l'O-nitroanisole à — 950 mV (E. C. S.), dans H_2SO_4 N et à 25°C se fait sans élimination et conduit à l'orthoanisidine [picrate F 175°C (*d*)].

A un potentiel fortement négatif et à froid, la vitesse de réduction l'emporte donc sur la vitesse d'élimination. Ce résultat a été confirmé par la réduction du *p*-nitroanisole qui donne lieu aux mêmes phénomènes.

10. *Réduction de l'orthonitro n-propoxybenzène.* — Dans les conditions expérimentales favorables à l'élimination : H_2SO_4 à 50 % en poids; E (E. C. S.) : — 100 mV, 95°C, la réduction de ce composé conduit à l'orthoaminophénol.

L'élimination se fait sans isomérisation et l'on isole l'alcool *n*-propylique, identifié par chromatographie en phase gazeuse et par son ester de l'acide dinitro 3.5-benzoïque (F 74°C).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) BEILSTEIN et REICHENBACH, *Lieb. Ann. Chem.*, 132, 1864, p. 142.
(2) JACOBS et HEIDELBERGER, *Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 2419.
(3) JACOBSON et HUBER, *Ber.*, 41, 1908, p. 663.
(4) GATTERMANN, *Ber.*, 27, 1894, p. 1930.
(5) SCHIEMANN et PILLARSKY, *Ber.*, 62, 1929, p. 3041.
(6) NISBET, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2084.
(7) BOGERT et KOHNSTAMM, *Amer. Chem. Soc.*, 25, 1903, p. 481.
(8) WU, *Ber.*, 12, 1879, p. 523.
(9) SCHÖPFF, *Ber.*, 23, 1890, p. 1842.
(10) BROWN et WARNER, *Trans. Amer. Electr. Soc.*, 41, 1922, p. 225.
(11) LE GUYADER et LE DEMEZET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3046.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences de Rennes.*)

MINÉRALOGIE. — *Considérations sur la genèse des bauxites de la France méridionale.* Note (*) de Mlles **Simonne Caillère** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Orcel.

Une étude minéralogique de détail des bauxites du Midi de la France nous donne à penser que ces formations proviennent de précipitations chimiques à partir d'ions en solution venant de plus ou moins loin, elles reflètent les conditions du milieu générateur et ce sont ces conditions qui leur ont imposé leur nature minéralogique et leur texture.

En conclusion d'une étude minéralogique de détail [1] effectuée sur une centaine d'échantillons provenant des Bouches-du-Rhône, du Var et de l'Hérault, nous avons tenté de reconstituer la genèse de ces roches.

La caractéristique essentielle des bauxites françaises au point de vue géologique est de toujours reposer sur un mur calcaire ou dolomitique et d'être recouvertes également, le plus souvent, de formations calcaires.

Contrairement aux idées assez généralement admises, ces bauxites sont formées entièrement par des produits cristallisés; il s'agit de minéraux cryptocristallins, qui ne peuvent être reconnus qu'exceptionnellement à l'aide de l'examen microscopique, mais qui sont identifiables grâce à l'utilisation d'une série de méthodes physicochimiques. En particulier, l'emploi des méthodes thermiques a montré l'absence de l'eau faiblement liée se dégageant à basse température, au-dessous de 200°. Cette eau, qui pourrait être celle retenue par des gels, n'a jamais été mise en évidence. Il est donc certain que ces roches ne renferment pas de gel aluminoferrique. De plus la goethite n'a jamais été observée en tant que constituant essentiel. Le seul minéral purement ferrifère est anhydre, il s'agit de l'hématite; il ne semble pas qu'elle soit responsable à elle seule de la couleur rouge des bauxites qui est due le plus souvent à la présence d'hydroxydes mixtes d'alumine et de fer. En effet, au cours de sa précipitation, l'aluminium entraîne une partie du fer qui entre dans le réseau des composés alumineux: boehmite ou diaspore [2]. *Il en résulte que les conditions de formation des bauxites sont celles qui ont permis la précipitation des hydroxydes d'alumine.*

Si nous faisons intervenir la texture, nous remarquons que ces roches montrent généralement des concrétions noyées dans une pâte relativement compacte. Ces deux milieux sont de nature différente, et l'homogénéité de la pâte s'oppose à l'hétérogénéité des pisolites. Dans la majorité des cas, le ciment est plus riche en silicate, alors que les concrétions sont plus ferrifères.

A la base des masses bauxitiques, donc au sommet du mur émergé, il s'est primitivement réalisé une zone argileuse de décalcification, car on observe généralement de la kaolinite au contact du calcaire. Mais si, comme l'admettent la plupart des auteurs, régnait à cette époque d'émersion

un climat tropical humide, il est vraisemblable que sont apparus en de nombreux points des produits d'altération latéritiques [3] couvrant probablement de larges surfaces. Le lessivage de ces produits par des eaux riches en matières organiques, dont le pH était bas, a fourni des solutions contenant des ions Al et Fe. Ces solutions, dans leur migration vers les nappes, ont apporté dans les régions karstiques les éléments nécessaires à la formation des bauxites. Tout d'abord, en arrivant dans les poches creusées dans les calcaires, leur pH s'est élevé brusquement au contact des carbonates; or, nous avons constaté au laboratoire que, dans de telles conditions, il se forme de la boehmite; lorsqu'il y a du fer dans les solutions, ce dernier suit l'aluminium qui lui impose la structure de son hydroxyde [2]. L'une de nous a ainsi obtenu des mixtes de synthèses qui étaient identiques à la boehmite ferrifère trouvée dans nos échantillons. L'association de l'hématite aux boehmites plus ou moins ferrifères s'explique également, toujours sur la base des essais expérimentaux : nous savons, en effet, que ce minéral a pu être obtenu par précipitation de solutions aqueuses à la température ordinaire, à l'air libre donc en milieu oxydant et après un faible vieillissement. Or, hématite et boehmite sont en fait les deux constituants les plus constants des bauxites du Sud-Est de la France. Selon toute vraisemblance, au moment de la précipitation, l'hydroxyde mixte d'aluminium et de fer était à l'état de gel, mais ce stade amorphe n'a été que transitoire, le vieillissement provoquant la cristallisation. Ceci explique que les roches actuelles ne présentent plus trace des « gels aluminoferriques » signalés par beaucoup d'auteurs. De plus, si nous avons mis en évidence la boehmite et le diaspore ferrifères, il n'est pas impossible qu'il se soit également précipité des hématites légèrement alumineuses [4], puisqu'il s'en forme par synthèse.

Ainsi, *les bauxites seraient fondamentalement des roches de précipitation chimique* à partir d'ions en solution venant de plus ou moins loin, leur composition minéralogique reflétant les conditions du milieu de formation : milieu oxydant dont le pH est élevé, dans le cas des bauxites rouges ou tigrées.

En certaines régions, cependant, il est possible que le dépôt s'effectue dans des zones peut-être plus profondes, à l'abri de l'air et dans un milieu encombré de débris organiques (principalement végétaux); là, le potentiel d'oxydoréduction est négatif et, dans ces conditions, il se forme des composés ferreux : tel serait le cas pour des bauxites à diaspore de l'Ariège. Ces roches grises, riches en pyrite, montrent à leur partie supérieure des produits charbonneux, et sont d'ailleurs, au toit, recouvertes de couches de lignite.

En ce qui concerne le silicate d'alumine, il ne semble pas que les conditions de milieu précédemment envisagées (pH brusquement élevé au contact des carbonates) soient susceptibles de donner des néoformations de type kaolinite. Dans d'autres conditions, les solutions peuvent se trouver enrichies en silice; l'accumulation des matières bauxitiques déjà formées

empêche le contact direct de ces solutions avec les calcaires et le pH reste relativement bas : alors le silicate peut précipiter, soit localement et passagèrement, entraînant l'apparition de pisolites à kaolinite, soit dans tout l'ensemble en fin de cycle, ce qui aboutit à la formation de pâtes relativement homogènes, englobant tous les matériaux bauxitiques déjà concrétionnés.

En résumé, la structure et la composition minéralogique des bauxites de France, que nous envisageons comme étant essentiellement des roches de précipitation, reflètent les conditions du milieu générateur. Ces considérations basées sur les données de l'expérience rendent compte à la fois des faits observés *in situ* et des synthèses réalisées au laboratoire : elles permettent de schématiser d'une façon simple l'histoire de ces formations.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) Travail effectué à l'aide de diverses techniques physiques et chimiques (examen au microscope polarisant, aux rayons X, aux rayons infrarouges, études thermiques, analyses chimiques) dont le détail paraîtra dans les Mémoires du Muséum.

(2) S. Caillère et S. Hénin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 690; S. Caillère et Th. Pobeguin, *Ibid.*, 253, 1961, p. 288 et 254, 1962, p. 137.

(3) Cette expression est prise dans son sens large d'ensemble de produits d'altération à couleur dominante rouge.

(4) S. Caillère, L. Gatineau et S. Hénin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3677.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum,*
Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne, Département Infrarouge.)

GÉOLOGIE. — *Affleurements sous-marins de faluns miocènes (faciès savignéen) à l'Ouest du Cotentin.* Note (*) de M. **Pierre Hommeril**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux gisements nouveaux de faluns helvétiens présentant le faciès savignéen sont étudiés. Situés à une cote négative (— 6 m et — 10 m N. G. F.), en face du littoral de Coutances (Manche), ils permettent de jalonner le bras falunien joignant la Bretagne au col du Cotentin.

L'étude géomorphologique et sédimentologique du vaste platier rocheux situé entre le phare du Senéquet et le littoral de Gouville-sur-Mer (à l'Ouest de Coutances, Manche) a permis la découverte d'un gisement de faluns placé sensiblement à l'altitude du 0 des cartes marines (soit — 6,50 m environ, par rapport au 0 du nivellement général de la France) ou légèrement au-dessus. Les cinq affleurements reconnus sont localisés entre les rochers [1] : Grand Sen, Minquiers, Onfries, Canevas et Grande Kherté, soit entre 1°37′45″-1°38′45″ de longitude Ouest (Greenwich) et 49°05′25″-49°05′50″ de latitude Nord. Il s'agit d'un placage dont l'épaisseur n'a pu être évaluée et qui couvre, au minimum, une surface de 1200 sur 500 m, mais d'une façon peut-être discontinue. La surface de cette dalle présente de nettes ondulations dues à la stratification oblique.

En outre, la campagne de dragages effectuée en mai 1962 à bord du *Kornog* [2] a fourni un échantillon en place (D 12) de ces mêmes faluns, un peu plus au Nord, par 1°38′10″ de longitude Ouest, 49°07′45″ de latitude Nord, et par 4 m sous le zéro des cartes marines. Des débris de ces faluns parsèment le platier et se retrouvent même dans le havre d'Anneville.

1. Données pétrographiques. — Ces faluns sont essentiellement constitués de débris de Mollusques, Bryozoaires et Arthropodes (Balanes), liés par un ciment calcitique microcristallin vacuolaire. Ils contiennent également des quartz roulés de toutes tailles, voire quelques petits graviers et notamment des fragments de schistes. Comparés aux formations néogènes du Cotentin [3], ils ont plutôt l'aspect des faluns helvétiens de Bléhou, près Sainteny, Chef-du-Pont et Baupte [4] que des sables coquilliers à Térébratules du Redonien de Sainteny et Saint-Georges-de-Bohon. Néanmoins une analyse plus poussée révèle des caractères intermédiaires entre ces deux formations :

a. Teneur en calcaire :

— 94,97 et 92 % pour l'Helvétien du Cotentin;

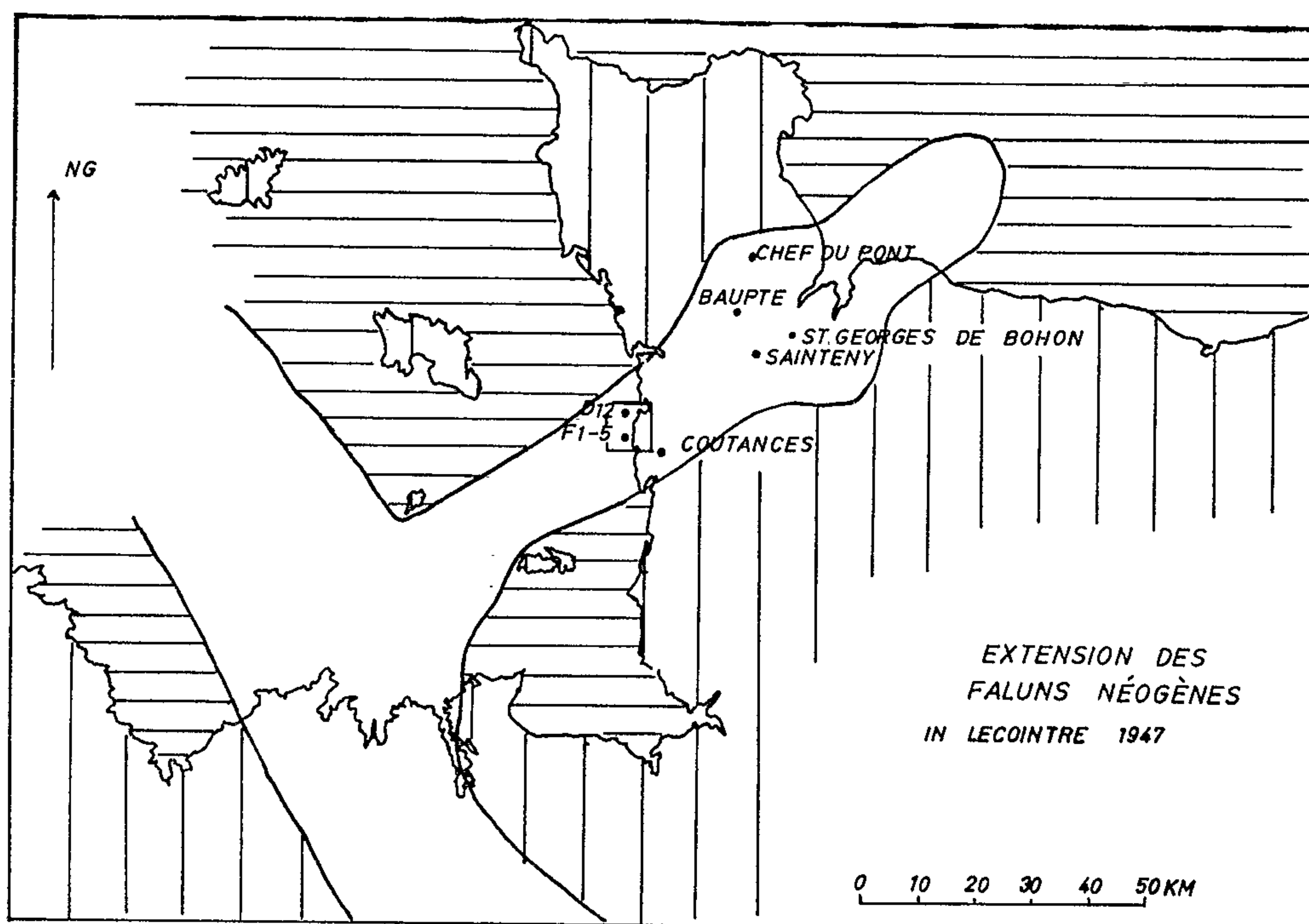
— 84, 88, 92, 92, 92, 90 % pour les échantillons de Gouville (F 1, F 2, F 3, F 4, F 5 et D 12);

— 72 % pour le Redonien de Sainteny.

b. Morphoscopie des quartz : Aux tailles de 0,84, 0,56 et 0,28 mm, le résidu des faluns de Gouville décèle une forte proportion (pouvant

atteindre 36 %) de grains émoussés-mats témoignant de la reprise par la mer d'un matériel précédemment éolisé. Les faluns helvétiens du Cotentin n'en contiennent pas à l'inverse des sables coquilliers du Redonien. Les teneurs en grains émoussés-luisants sont variables, maximales pour les faluns de Chef-du-Pont.

c. Minéraux divers : Comme les faluns helvétiens du Cotentin, ceux de Gouville contiennent beaucoup de glauconie en grains mamelonnés ou en moules d'organismes, surtout aux dimensions de 0,1 à 0,5 mm.



Situation des faluns en fonction de l'extension de la mer helvétienne.

Le résidu de décalcification du falun dragué en contient 30 % environ. Par contre, le sable coquillier redonien en est pratiquement dépourvu mais contient de nombreux débris ferrugineux. Les faluns étudiés recèlent aussi de nombreux débris provenant de l'arénisation de roches cristallines (nombreux feldspaths et micas notamment) qui témoignent d'une origine locale de la fraction non calcaire.

2. Données paléontologiques. — Les Lamellibranches, étudiés par M. J. C. Fischer, ne présentent pas d'échantillons suffisamment conservés pour permettre une détermination spécifique [présence de Bivalves des familles Arcidæ, Pectinidæ (*Chlamys* sp.) et Limidæ].

Les Bryozoaires, étudiés par M. E. Buge, ne permettent aucune précision stratigraphique : *Cellaria* cf. *sinuosa* Hassel, *Sertella* sp. et d'autres Bryozoaires (Cyclostomes) indéterminables.

M. P. E. Brebion a, par contre, déterminé un Gastéropode : *Bittium reticulatum* var. *miocænicum* Peyrot qui indiquerait l'étage Helvétien (Savignéen probable). Cette variété est fréquente au Savignéen et rare au Redonien où elle se trouve généralement remplacée par une autre.

Enfin l'étude micropaléontologique, effectuée par M. G. Bignot, ne permet de noter, avec les fragments de Mollusques, Bryozoaires, Échinodermes et les plaques de Balanes, que la présence de petits Rotaliidés indéterminables.

L'étude paléontologique permet de conclure, avec de fortes réserves, pour l'appartenance des formations de Gouville à l'Helvétien ([5]). La comparaison pétrographique avec les faluns du Cotentin vient étayer, quoique peu nettement, cette conclusion. M. E. Buge estime que l'aspect lithologique de ces sédiments est assez semblable à celui du Miocène de Touraine. Ces faluns correspondraient plus précisément au faciès savignéen ([6]) : « sublittoral, formé de débris calcaires à Bryozoaires et à Polypiers, possédant une stratification oblique très prononcée et ne manquant pas d'analogie avec certains bancs à Bryozoaires en voie de formation dans les mers actuelles ». Une profondeur de dépôt de 20 à 50 m a été avancée ([7]) pour les faluns savignéens, tandis que les sables à Bryozoaires (et notamment à *Cellaria*) se déposent actuellement dans la Manche par des fonds de 70 à 120 m au Nord-Ouest de la Bretagne ([8]). Les faluns miocènes du Cotentin sont situés vers + 10 m, + 20 m N. G. F., mais il est admis ([9]) que la transgression pliocène y ait atteint la cote de 60 m et la mer helvétienne a pu monter jusqu'à un niveau voisin, ses dépôts ayant été partiellement effacés par la suite. Au maximum du niveau de cette mer, les faluns de Gouville ont donc pu être déposés par des profondeurs atteignant — 60 à — 70 m N. G. F.

Quoi qu'il en soit de son appartenance au Savignéen plutôt qu'au Redonien, la découverte de cet affleurement sous-marin vient appuyer la conception d'un bras falunien (*fig.*) joignant la Bretagne au Cotentin ([10]), bras d'ailleurs réoccupé par la mer pliocène. Il reste à souhaiter que les actives recherches actuellement conduites par différents chercheurs dans le golfe normanno-breton permettent de localiser de nouveaux gisements et de préciser le dessin de ce détroit.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) Nous avons dessiné le contour des rochers littoraux à l'aide de photographies aériennes du Service Hydrographique de la Marine datant de 1935 (clichés n°s 130-135, 171-176, 182-200). L'appellation des rochers a été établie par M. G. Legionnet, gouvillais très habitué du platier, qui m'a, en outre, facilité le travail sur le terrain.

([2]) Bateau océanographique du C. N. R. S. dont l'exploitation scientifique est dirigée par le Professeur A. Guilcher.

([3]) L. Dangeard, *Act. Sc. Ind.*, n° 1140, 1951, p. 190-191; L. Dangeard et G. Vattier, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 8, 1957, p. 133-135. Noter qu'à Sainteny, coexistent les formations savignéennes et redoniennes.

(4) A Baupte, les faluns helvétiens ont été découverts récemment en sondage, sous des formations superficielles quaternaires par M. C. Pareyn (Communication orale) qui m'en a confié un échantillon pour étude comparative.

(5) E. Buge, *C. R. Cong. Soc. Sav.*, Aix-Marseille, 1958, p. 106-110.

(6) Faciès défini par G. F. Dollfuss (*Bull. Serv. Carte Géol. de France*, n° 73, 1900, p. 8) pour la Touraine et repris, pour l'Anjou et la Bretagne par S. Durand, *Thèse*, *Mém. S. G. M. de Bret.*, 12, 1960, p. 179-180.

(7) G. Lecointre, *Act. Sc. Ind.*, n° 1027, 1947, p. 131.

(8) G. Boillot, *Thèse*, *Ann. Inst. Oc. Paris*, 42, fasc. 1, 1964, p. 163.

(9) H. Ehlai, *Thèse*, Imp. Bière, Bordeaux, 1963, p. 168.

(10) Carte de G. F. Dollfuss, modifiée par G. Lecointre, 1943 [*cf.* (7), p. 132].

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Rouen, Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

TECTONIQUE. — *L'enracinement oriental du pli chevauchant de Caussols au Nord du village de Gourdon (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Claude Rousset**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Grâce à un levé détaillé et à l'utilisation des stéréogrammes aériens, l'étude des environs de Gourdon montre que la série tectonique de Caussols, considérée jusqu'ici comme formant, d'Escragnolles au Var, le feston subalpin le plus externe, s'enracine au bord occidental du ravin du Loup; elle est relayée, vers l'Est, par le pli de l'Audibergue.

Au point de vue tectonique, la région de Gourdon fait partie de l'arc de Castellane. Elle a été l'objet d'études de P. Zurcher [1], d'Adrien Guébhard [2], de L. Bertrand [3] et de J. Goguel [4]. Toutes les cartes publiées figurent sensiblement les mêmes accidents; la différence essentielle réside dans l'interprétation. Ainsi, pour L. Bertrand, les deux unités de Caussols (Sud) et du Cheiron (Nord) font partie d'une même « nappe de charriage », sur laquelle repose l'unité de l'Audibergue. Pour J. Goguel, les trois unités sont indépendantes et appartiennent à la zone des « chevauchements subalpins » recouvrants vers le Sud. C'est sur la base de cette dernière constatation que repose la présente étude, guidée par la confrontation des stéréogrammes et du terrain.

L'Audibergue. — De Séranon à l'extrémité orientale du plateau crétacé de Caussols, le chevauchement de l'Audibergue montre une remarquable régularité. Sa grande barre Ouest-Est jurassique, à peine échancrée par le passage du haut vallon de Nans, repose au Sud, par le Bathonien-Bajocien, sur le substratum cénomanien. A l'Est de l'Eccre, le contact anormal s'infléchit vers le Sud-Est. Le flanc chevauchant cesse alors de constituer un relief dominant, et le contact partage le plateau de Cavillore en deux parties : la partie Sud-Ouest formée, du Nord au Sud, par le Crétacé inférieur, puis le Jurassique, du Portlandien à l'Oxfordien, montre un pendage Nord - Nord-Est s'accentuant vers le Sud-Est; au contraire, au Nord-Est de l'accident, le pendage des couches est dirigé vers l'Est - Nord-Est. A 200 m au Nord de la bergerie de l'Enclaret, le contact traverse la falaise de Cavillore et rejoint la grande ligne de contact anormal qui, jusqu'au Loup, fait reposer le Jurassique puis le Rhétien, sur le Crétacé du Revest.

Au Nord de Cavillore, le Portlandien, formant synclinal dans l'unité de l'Audibergue, est en contact par pli-faille avec les dolomies bathoniennes et le Callovien à pendage Nord. Cet accident détermine, au passage de la falaise du Revest, la figure tectonique spectaculaire interprétée précédemment comme la suite orientale du chevauchement de l'Audibergue. Par ailleurs, vers le Nord-Ouest de Cavillore, le synclinal jurassique supérieur se ferme, son flanc Nord se déverse, et l'on observe la superposition suivante de terrains à pendage Nord - Nord-Est : le Portlandien de

Caussols, surmonté par le Kimméridgien-Séquanien du flanc Sud du synclinal de Cavillore (front de l'Audibergue), puis le flanc Nord renversé du synclinal (Oxfordien) et enfin, le flanc Nord bathonien du pli-faille du Revest.

Caussols. — L'unité de Caussols naît, au Nord-Ouest d'Escragnolles, sous la forme d'un anticlinal qui surgit très rapidement hors des terrains crétacés chevauchés au Nord par l'Audibergue [Goguel ([4])]. L'anticlinal devient déjeté vers le Sud et, 2 km environ à l'Est, le Bajocien recouvre le Cénomanien d'Escragnolles. Le front de chevauchement passe, au Thiey, sur le Cénomanien des Listes, dessine une faible indentation dans le vallon de Nans, remonte vers le château de la Malle (Rhétien sur Cénomanien), puis tend à obliquer vers le Nord-Est. A l'Embarnier, le Bajocien repose sur le Crétacé à fort pendage Nord-Est. Près du ruisseau descendant de l'Eccre vers Gourdon, l'Infralias est en contact avec le Cénomanien. Mais 200 m à l'Est, le Crétacé cède brutalement la place à la terminaison périclinale faillée du pli oxfordien de Saint-Vincent - Colle-Basse. La haute falaise de Cavillore montre, au-dessus de Saint-Vincent, l'abaissement rapide du Bathonien, recouvert vers l'Est par l'Oxfordien. Ce dernier complète la charnière anticlinale et s'ennoie, presque à la verticale, vers l'Orient. Le passage du pli est attesté, dans le front de falaise que suit la route de Gourdon à Bramafan, par l'interruption de la bande crétacée.

La coupe naturelle du contact dans la falaise, montre alors comment les séries de l'Audibergue, subhorizontales au Nord-Est, se rebroussent pour prendre un pendage Nord-Est accusé. La terminaison du front de chevauchement s'accompagne d'effets violents sur l'enracinement de Caussols, dont l'Oxfordien est vertical. La zone d'enracinement de Caussols a joué le rôle d'un môle contre lequel est venu se relever le front de l'Audibergue. De cette contrainte est né le synclinal de Cavillore, dont le centre est occupé par une masse de dolomie résistante, ainsi que les contacts anormaux qui recoupent l'unité de l'Audibergue de la Colle de Rougiès au ravin du Revest. L'inertie des masses septentrionales les a conduites à se fragmenter à leur tour contre Cavillore.

Au Sud - Sud-Ouest de la racine orientale de Caussols, surgissent les collines de Saint-Vincent et de Colle-Basse, qui apparaissent dès lors comme formant un petit anticlinal, séparé de celui de Caussols par un fléchissement de l'Oxfordien (l'Enclaret) et légèrement déversé au Sud sur le Portlandien de Gourdon. L'anticlinal de Saint-Vincent s'ennoie à l'Ouest dans le Cénomanien que partage, 50 m plus loin, une écaille jurassique de faible pendange Nord. Le pli de Caussols commence donc, vers l'Ouest, à prendre de l'inclinaison, dès le débouché du vallon de l'Eccre à Gourdon.

Conclusions. — L'unité subalpine de Caussols s'enracine à Gourdon, aussi brutalement qu'à son extrémité occidentale, à Escragnolles.

Vers l'Ouest, l'anticlinal passe à un pli-faille au niveau du ravin de l'Eccre-Gourdon; il se déverse à l'Embarnier, puis chevauche le Cénomanien

de la Malle. Au vallon de Nans, il se réduit à un contact Keuper-Rhétien. Ainsi, il apparaît que, d'une extrémité à l'autre, le pli de Caussols présente les caractères d'un chevauchement de faible amplitude, dont le contact de base affecte un vif pendage vers le Nord (vallon de Nans). A la Malle seulement, il paraît plus accusé.

D'autre part, la grande unité de l'Audibergue qui surgit, à l'Ouest, au contact des voussoirs anticlinaux de Lachens, devient rapidement chevauchante vers le Sud (indentations du haut vallon de Nans et des gorges du Loup). Elle se poursuit vers l'Est jusqu'à s'ennoyer dans la vallée du Var, à plus de 20 km de Gourdon.

(*) Séance du 26 octobre 1964.

(1) P. ZURCHER, *Carte géologique au* 1/80 000, *Nice*, 1re éd., quart Sud-Ouest, 1893-1900.

(2) A. GUÉBHARD, *C. R. VIIIe Congr. Géol. Int.*, 1900, 15 pages, 1 planche.

(3) L. BERTRAND, *C. R. XIIIe Congr. Géol. Int.*, Belgique, 1922, p. 697, *pl.* VI.

(4) J. GOGUEL, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1936, 360 pages, 2 planches.

(*Laboratoire de Géologie générale*
de la Faculté des Sciences de Marseille,
place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

STRATIGRAPHIE. — *Les terrasses du confluent du Rhône et de l'Isère et leurs paléosols.* Note (*) de M. **André Bonnet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au confluent du Rhône et de l'Isère on distingue huit niveaux de terrasses. Le plus élevé, Villafranchien, est trop érodé pour avoir conservé son paléosol. Une rubéfaction du substratum, d'âge interglaciaire post-Villafranchien, est recouverte par la terrasse de Fouillouse qui appartient au niveau daté par le gisement de Châtillon-Saint-Jean. Ce niveau, qui possède un paléosol très rubéfié distinct du précédent, domine celui d'Alixan beaucoup moins rubéfié et d'âge Riss ou de la fin du Riss-Wurm. Les quatre niveaux suivants (deux Armaillers, Les Combeaux et Marcerolle) sont wurmiens et possèdent un paléosol brun rouge peu épais. L'inférieur (Délande) est post-Wurmien et présente un sol brun sans altération appréciable.

Depuis 1894, date à laquelle Ch. Deperet [(1), (2), (3)] a décrit le site pour la première fois, les terrasses du confluent du Rhône et de l'Isère ont été étudiées à maintes reprises en particulier par le Général de Lamothe [(7) à (12)] et le Capitaine Hitzel (6) au point de devenir une localité type, cartographiée par L. Doncieux (4), et à laquelle se sont référées les études générales faites, soit vers l'amont par Gignoux et Kilian (5), soit vers l'aval par F. Roman (13).

Ce site mérite une telle notoriété, car avec la dépression de la Bièvre Valloire, peu éloignée, étudiée récemment par F. Bourdier (14), il possède la particularité de présenter une coupe complète, sur une même verticale, des divers niveaux de terrasses quaternaires. Nous reprenons ici cette description en la complétant surtout sous l'angle de la paléopédologie.

Le niveau supérieur est représenté par un lambeau de cailloutis de quartzites alpins, qui couronne la colline du Télégraphe de Châteauneuf-d'Isère (point coté 248 m; X = 806 175; Y = 304 150) et qui est malheureusement trop profondément tronqué par l'érosion pour avoir conservé son paléosol. Mais ce lambeau se rattache sans difficulté aux surfaces de la forêt de Thivolet de Chambarrand par les témoins plus étendus qui de l'autre côté de l'Isère dominent le Pont de l'Herbasse, Curson et Mercurol. Tout cet ensemble est à rapporter au Villafranchien, car par des surfaces d'aplanissement recouvertes des mêmes alluvions (les Méjans et les Planards au-dessus d'Erome) on atteint le gisement de la Croix Thore à faune épivillafranchienne conservée dans un lœss superposé au cailloutis de quartzites alpins.

En revenant à la colline du télégraphe de Châteauneuf d'Isère que nous décrirons maintenant en descendant vers le confluent de l'Isère et du Rhône, c'est-à-dire vers le Sud-Ouest, nous observerons que l'érosion qui suivit immédiatement l'alluvionnement villafranchien, non seulement a entamé largement celui-ci, mais a atteint le substratum Miocène représenté par des sables jaunes qui affleurent largement en descendant vers les fermes du Devés ou vers les hameaux de Perouiller et du Moulin.

Ces deux dernières agglomérations sont établies sur la rupture de pente qui marque le commencement de l'extension vers le Sud d'une terrasse bien connue sous le nom de terrasse de Fouillouse. Là, avant que le Miocène s'enfonce sous les alluvions de cette terrasse, de larges taches rouge vif correspondent à des exploitations de sables réfractaires. Ces exploitations existent au Sud du point 198 (sur la route de Châteauneuf à Rozeron, à 200 m à l'Est de la ferme du Devés, à 250 m à l'Ouest de la Fauconne, entre Perouiller et le Moulin enfin et surtout au Sud de Perouiller en un point de coordonnées X = 806 000; Y = 302 500 où l'exploitation encore active permet d'observer dans de bonnes conditions la position des sables rubéfiés par rapport aux cailloutis de la terrasse de Fouillouse et du paléosol postérieur à la formation de celle-ci.

Dans le front de taille de la carrière on pouvait (mai 1964) observer du bas vers le haut : 2 m de sables rouge vif passant vers le bas graduellement mais rapidement aux sables miocènes non altérés; cette disposition ainsi que la composition minéralogique des sables réfractaires indique clairement que ceux-ci résultent d'une altération sur place des sables miocènes. Ces sables ferritisés sont recouverts ensuite par 1 m de cailloutis dont l'épaisseur croît en se dirigeant vers le Sud pour atteindre 4 à 5 m et plus sous la terrasse de Fouillouse. Cette disposition ne laisse aucun doute quant à l'antériorité de la rubéfaction des sables par rapport au dépôt du cailloutis de la terrasse.

Ces cailloutis siliceux sont plus diversifiés par la nature de leurs composants que ceux des nappes villafranchiennes. On y trouve des granites, pour la plupart « goritisés » ([15]), des schistes cristallins altérés, mais les calcaires sont pratiquement absents.

C'est sur cette formation mère, que se développe sur 1 ou 2 m un nouveau paléosol qui est donc certainement postérieur à la formation de la terrasse. Ce paléosol est marqué par une ferritisation poussée, un lessivage avancé provoquant une accumulation argileuse rouge à la base. On note des effets de gélifraction et la formation de poches de cryoturbation qui ont affecté ce paléosol lors d'une période froide ultérieure.

En certains points par amincissement de la zone de cailloutis non altérée intermédiaire, les deux paléosols viennent en superposition directe, de sorte qu'on pourrait croire qu'il s'agit d'une seule altération qui ayant traversé le cailloutis aurait altéré les sables sous-jacents. Mais l'avancement des travaux permettant l'observation du cailloutis non altéré intermédiaire ne laisse aucun doute sur l'existence de deux paléosoles parfaitement indépendants : l'un, antérieur au dépôt de la terrasse, est lié à la surface d'érosion sous-jacente aux points où elle a été respectée par les érosions postérieures; l'autre paléosol est postérieur et affecte la surface de la terrasse de Fouillouse.

Trente-cinq mètres en contrebas de la terrasse de Fouillouse (190 m) se développe la terrasse d'Alixan (155 m), plus connue sous le nom, mal

choisi, de terrasse du Séminaire. Il est difficile de trouver de bonnes coupes des paléosols de ce niveau. Toutefois, en bordure de la nationale n° 92 à 150 m au Nord-Est du carrefour de celle-ci avec le chemin des Huguenots, on peut se rendre compte que, lorsque le cailloutis n'a pas bénéficié de la protection d'une couverture lœssique, il est altéré par ferritisation sur au moins 1 m d'épaisseur. La même observation peut être faite au lieu dit Talavard (X = 802 000; Y = 299 500). Les galets calcaires apparaissent, bien qu'en partie dissous. Ce paléosol, sans être aussi évolué, et de loin, que celui que nous avons décrit ci-dessus à la surface de Fouillouse, est toutefois bien plus proche de ce dernier que de celui qu'on observe immédiatement au-dessous à la surface de la terrasse de l'Armailler parcourue par la départementale n° 67 de Valence à Châteauneuf.

La rupture paléopédologique est nette puisqu'il s'agit là d'un sol brun rougeâtre épais à peine de 40 cm (point X = 801 600; Y = 299 250) peu lessivé puisque présentant une accumulation calcaire. Ce paléosol s'étend uniformément sur les deux niveaux séparés par un talus de 3 m seulement qui courant parallèlement à la route départementale divise ce niveau de l'Armailler en deux surfaces l'une à 136 m, l'autre à 133 m.

La dénivellation qui sépare ce niveau du suivant n'est guère plus importante puisqu'un talus de 7 m à peine établit le raccordement parallèlement à la nationale n° 7 qui du Saut des Chèvres se dirige en ligne droite vers Valence. Le tracé de l'autoroute entaille ce talus en biais et le masque partiellement, sans fournir une bonne coupe. Ce niveau, distingué du précédant par la carte géologique au 1/80 000 sous l'annotation $a^1 d_0$, est limité par un talus courant du Saut des Chèvres au Château de Confolins, de là à la ferme des Combeaux qui nous servira à le nommer et de là à la bifurcation de la départementale n° 67. Cette surface quasi triangulaire est couverte par un paléosol brun peu différent du précédent, bien observable dans de grandes gravières en contrebas de l'autoroute. La partie comprise entre le château de Confolins et les Combeaux est noyée sous 1 à 2 m de sables éoliens, soufflés depuis les alluvions actuelles. Ce niveau domine de 8 à 9 m celui du quartier de Marcerolle (a^{1c} de la carte géologique) qui existe également entre Aiguille et Blanchelaine au Nord-Est du Saut des Chèvres directement sous les deux niveaux de l'Armailler. Le paléosol est sensiblement plus riche en calcaire que le précédent, toujours brun rougeâtre; peu lessivé, il représente le premier stade d'évolution, car au-dessous encore une mince bande limitée par le talus sur lequel est construit la ferme de Délande, possède un sol brun franc peu évolué qui peut recevoir quelques apports actuels lors des crues exceptionnelles dans ses parties les plus basses (1944) car on est là à 115 m; alors que le lit majeur est à 105 m.

Interprétation. — Nous rattachons le niveau supérieur dit du Télégraphe au Villafranchien.

Le paléosol rouge affectant la surface d'érosion passant sous la terrasse de Fouillouse appartient à l'interglaciaire immédiatement postérieur au Villafranchien. C'est le *ferretto* des auteurs.

La terrasse de Fouillouse qui se rattache morphologiquement au niveau de Châtillon-Saint-Jean, en amont de Romans dans la vallée de l'Isère où existe un gisement à faune et flore sporopollinique du Riss ancien ou du Mindel date de l'une de ces glaciations.

Le paléosol affectant la surface de la terrasse de Fouillouse est donc ou post-Riss I ou post-Mindelien.

La terrasse d'Alixan (= Séminaire) possédant un paléosol moins évolué est donc rissienne ou contemporaine de l'interglaciaire Riss-Wurm. Dans cette dernière hypothèse le paléosol superposé représenterait la partie supérieure du Riss-Wurm.

Les quatre autres terrasses (les deux Armaillers, les Combeaux et Marcerolle) sont Wurmiennes. Seule celle de Délande serait post-Wurm étant donné l'évolution quasiment nulle de son paélosol.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) Ch. Deperet, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*,6, n° 38, 1894, p. 81.

(2) Ch. Deperet, *Annales de Géographie*, 4, 1895, p. 432 à 452.

(3) Ch. Deperet, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 8, n° 53, 1896, p. 114 à 116.

(4) L. Doncieux, 2e édition feuille *Valence au* 1/80 000 *de la carte géologique détaillée de la France*, 1948.

(5) M. Gignoux et W. Kilian, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 21, n° 129, 1909-1910, p. 48 à 52.

(6) Éd. Hitzel, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 15, n° 98, 1904, p. 103 à 107.

(7) L. de Lamothe, *Bull. Soc. géol. Fr.* série 2, t. 11, 1901, p. 339 à 342.

(8) L. de Lamothe, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 1428.

(9) L. de Lamothe, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1103.

(10) L. de Lamothe, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 10, 1910, p. 805 à 807.

(11) L. de Lamothe, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1830.

(12) L. de Lamothe, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 15, 1915, p. 3 à 89.

(13) F. Roman, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 22, n° 133, 1913, p. 207 à 208.

(14) F. Bourdier, *Le bassin du Rhône au Quaternaire*, Centre National de la Recherche Scientifique, 1961.

(15) Terme emprunté au langage cévenol qui designe sous le nom de « Gore » un granit complètement altéré, prêt à se réduire en arène arkosique, mais dont les éléments sont encore demeurés en place, tels qu'ils étaient dans la roche saine.

(11, *rue Claude Debussy, St-Germain-en-Laye.*)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte d'Ammonites et observations stratigraphiques dans les « Schistes lustrés » du Val Grana (Alpes Cottiennes).* Note (*) de MM. **François Ellenberger, André Michard** et **Carlo Sturani**, présentée par M. Jean Orcel.

Les « Schistes lustrés » de la Nappe piémontaise inférieure, jusqu'ici datés dans leurs 60 premiers mètres, ont fourni, 270 m plus haut, des Ammonites phosphatées du Sinémurien terminal (*s. l.*). Les brèches se présentent surtout au-dessus de ce gisement, dans une série de 400 m à faciès orogénique. La coupe se termine par 200 m de marbres, ophiolites, jaspes et calcschistes attribuables au Malm-Néocomien.

Le Val Grana fournit jadis à S. Franchi [*in* (1)] les plus beaux gisements fossilifères des « Schistes lustrés » : les niveaux à Bélemnites et Ariétitidés du vallon de Narbona. Récemment réétudiés par l'un de nous (C.S.) (1), ces niveaux ne dataient en fait que l'extrême base de la série. D'autre part, plusieurs auteurs, dont l'un de nous (A.M.) [(1), (2)], ont voulu opposer récemment dans les Alpes Cottiennes deux nappes de « Schistes lustrés » : l'une, supérieure, étant la Nappe piémontaise des « vrais » Schistes lustrés ophiolitifères; l'autre, inférieure et seule fossilifère, étant une nappe « prépiémontaise » sans ophiolites et contenant inversement des brèches absentes de la nappe piémontaise. Nos observations nous conduisent à proposer une coupe de la « Nappe piémontaise inférieure », à brèches *et* à ophiolites, coupe enrichie *en son milieu* d'un gisement d'Ammonites déterminables.

Ce nouveau gisement, est localisé sur les hauteurs de la rive gauche du bas vallon de Narbona (Rocche la Bercia). Un bloc éboulé, particulièrement riche, a d'abord été trouvé par l'un de nous (F.E.) lors d'une course commune, sur le sentier Colletto-Valliera, à 400 m du premier village. Le niveau fossilifère a été ensuite retrouvé à 100 m au Nord-Ouest du point coté 1520, sur la crête, ainsi que sur les pentes conformes à la stratification, qui descendent de là vers le Nord-Est.

La roche encaissante est un calcaire gris, sombre en cassure, formant des bancs décimétriques boudinés, associés à des interlits calcschisteux et à des blancs de calcaires noirs à accidents siliceux. Ayant été soumis, comme toute la série encaissante, au métamorphisme franc de l'épizone alpine, ce calcaire fossilifère est complètement recristallisé, chargé en quartz, séricite et accessoirement (interlits schisteux) en chlorite incolore, albite pœciloblastique, épidote, sphène, rutile, tourmaline, apatite; la pigmentation est due à de la matière charbonneuse graphitoïde dispersée ou groupée en grumeaux, ainsi qu'à des particules de minerai (pyrite); l'ankérite est peu développée. Dans ce calcaire en partie organogène, on observe aussi en lame mince de nombreux débris de fossiles phosphatés : tests de Lamellibranches et Gastéropodes, squelettes d'Echinodermes (réseau canaliculaire rempli de phosphate), spicules de Spongiaires.

Les fossiles se présentent sous la forme de nodules sombres très étirés n'offrant sur le terrain qu'exceptionnellement des formes vraiment reconnaissables de Gastéropodes, Lamellibranches, Bélemnites et surtout Ammonites. Cependant, l'étude de quelques-unes de ces dernières, faite en laboratoire par l'un de nous (C.S.), a pu être menée jusqu'à des déterminations d'une précision satisfaisante.

Il apparaît en effet, que ces Ammonites ont été fossilisées en tant que centre de concrétions phosphatées. La gangue et les tours externes ont été très étirés et recristallisés lors de l'orogénèse alpine mais ont remarquablement protégé de ces dégradations métamorphiques les tours internes. Ceux-ci sont remplis soit par de la calcite largement cristallisée soit par du phosphate sombre, chargé de matière charbonneuse et de fines paillettes de séricite (ancienne argile). Dans le phosphate amorphe sont également noyés, en grande abondance (jusqu'à 50 % du volume total) et avec une finesse de conservation remarquable, des débris d'organismes divers (Echinodermes, Lamellibranches, Brachiopodes, Ammonites, Foraminifères, etc.) accompagnés de quelques grains de quartz détritiques.

Parmi les Ammonites (*voir* planche) ont pu être identifiées (C.S.; les fossiles sont déposés à l'Institut de Géologie de Turin).

A. Une forme à tours nombreux, peu recouvrants, aussi hauts que larges, ornés de côtes simples, espacées, assez robustes, qui ne passent pas sur la partie ventrale légèrement convexe; l'ombilic est assez large. Il s'agit probablement d'un *Echioceras sp.* (de la zone à *raricostatum*); les rares lignes suturales encore visibles confirment cette attribution (*fig.* 5).

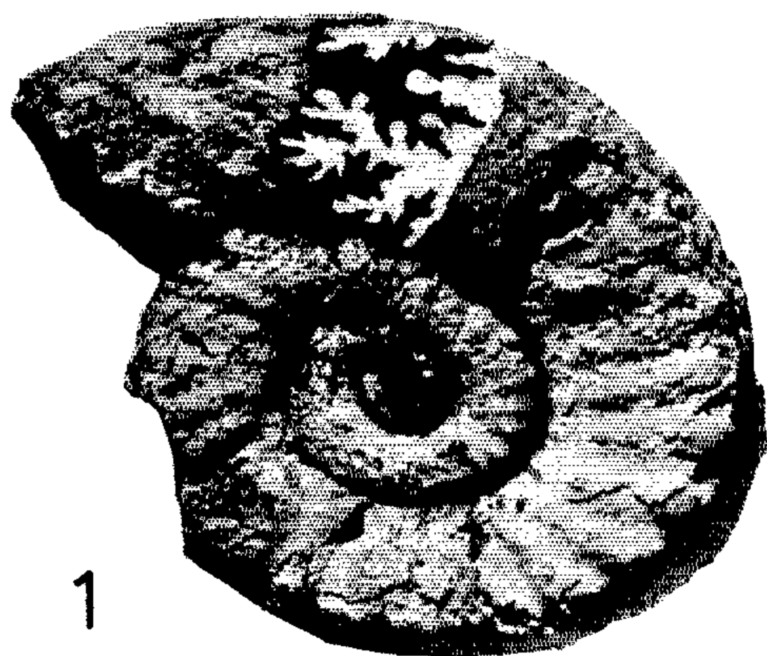
B. Une forme à côtes simples, aiguës, nombreuses, droites; partie ventrale avec carène saillante, accompagnée de deux sillons peu marqués. C'est presque certainement un *Paltechioceras* (de la zone à *raricostatum*) (*fig.* 3).

C. Une forme à tours carrés aussi hauts que larges, ornés de côtes nombreuses, simples, aboutissant à un tubercule ventral assez obtus; le ventre est plat; la suture, très découpée montre bien les caractères typiques des *Eoderoceratinæ*. Presque certainement, il s'agit d'un *Crucilobiceras* (de la zone *raricostatum*) (*fig.* 1).

D. Une forme lisse, avec tours à section elliptique; ombilic assez large, ligne suturale peu découpée. C'est vraisemblablement un *Gemellaroceras* (Sinémurien terminal — Pliensbachien basal) (*fig.* 2).

E. Un nucléus de forme très renflée, à section des tours trapézoïdale, très aplatie et ventre large. On est tenté d'y voir un très jeune *Cœloceras* (genre très répandu au Pliensbachien inférieur; débuterait au sommet du Sinémurien dans la région alpine d'après Donovan, 1958) [3] (*fig.* 4, *a* et *b*)

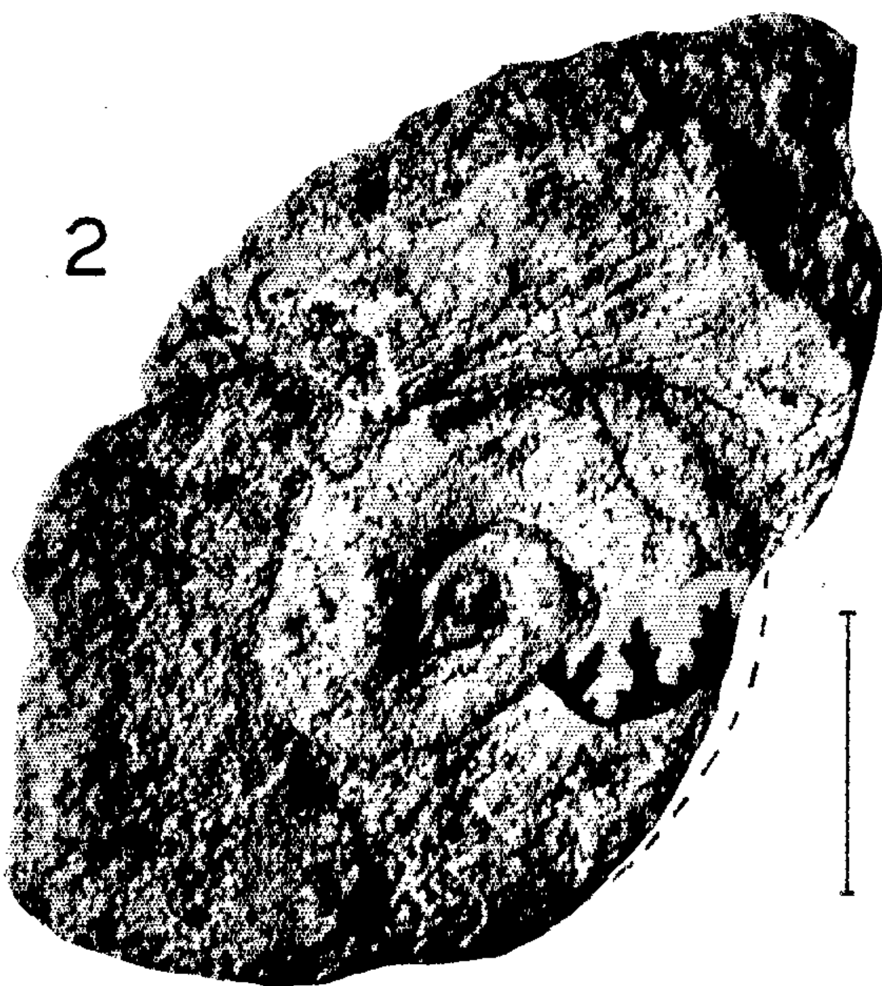
S'il peut subsister quelque incertitude sur ces déterminations prises isolément, cette faune dans son ensemble a un cachet *sinémurien terminal* (Lotharingien supérieur) très net; elle appartient très probablement, à notre avis (C.S.), à la zone à *raricostatum*.



Crucilobiceras sp.



4



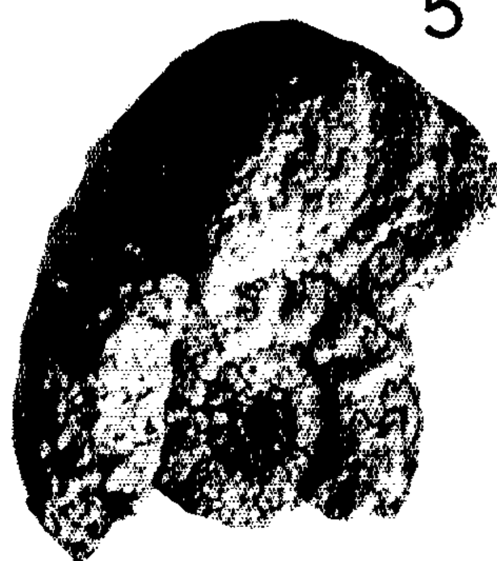
Gemmellaroceras sp.



Cœloceras sp.



Paltechioceras sp.



Echioceras sp.

Les coupes de l'un de nous (A.M.) montrent que ce niveau fossilifère se situe dans la Nappe piémontaise inférieure à peu près à mi-distance entre le Trias et les premières ophiolites. Elle conduit à proposer pour la partie post-triasique de cette nappe la stratigraphie provisoire suivante ([4]) :

a : 60 m de calcaires noirs ou gris, à grain moyen ou spathique (ex-lumachelles, crinoïdes), interstratifiés de schistes noirs et de bancs de dolomie grise, présentant vers la base des croûtes dolomitiques jaunâtres et au sommet, une barre de 3 à 5 m de calcaire à zones siliceuses; vers le milieu, Coralliaires fasciculés. Age : Rhétien et Hettangien. A la base, une zone de transition conduit à la « Hauptdolomit » à *Worthenia contabulata* auct.

b : Vire de 2 m de calcaires micacés (marneux) noirs, en petits lits irréguliers (boudinage? miches initiales?) associés à des calcschistes. C'est le gisement classique à *Arietitidæ*, *Arnioceratinæ*, *Nannobelus acutus* ([1]). Age : Sinémurien basal.

c : 120 m de calcaires gris massifs ou en dalles décimétriques jointives, généralement siliceux de façon homogène mais présentant des zones siliceuses centimétriques individualisées vers la base, plus micacés (initialement marneux) vers le haut. On n'y trouve que des *Bélemnites* indéterminables ([5]).

d : Sur environ 30 m on observe de gros bancs de microbrèches à gravillons dolomitiques dans un ciment de calcaire noir spathique; granoclassement discret; en association, lumachelle, schistes manganésifères. Age de *c* et *d* : Sinémurien moyen et supérieur (*s.l.*) probable.

e : Environ 120 m (replis) de calcschistes en « allumettes » rousses (noires en cassure) passant à des alternances calcaro-calcschisteuses (calcaires siliceux en lits, calcaires noirs rognoneux). C'est le sommet de cette assise qui fournit les fossiles nouvellement découverts de la zone à *Echioceras raricostatum*, décrits ci-dessus. Age : Sinémurien (Lotharingien) terminal.

f : Corniche de 50 m de calcaires gris-noirs en bancs, admettant vers leur base de nombreux accidents siliceux (lits, rognons étirés) en transition avec *e*. Age : Pliensbachien *pro parte* (?) par continuité.

g : Environ 400 m d'un complexe gris, d'affinités flysch : calcaires gréseux plaquetés, calcschistes et schistes, grès micaschisteux, bancs de brèche fine plus ou moins granoclassée et lentilles de brèche à gros éléments; les éléments de ces brèches sont empruntés essentiellement au Trias et aux termes *a* à *d* au moins. Localement, *Bélemnites* indéterminables.

h : Dans les 50 derniers mètres de ce même complexe s'intercalent des lentilles de serpentine bréchique de 2 à 25 m d'épaisseur; on observe localement le remaniement de ces ophiolites dans les brèches sus-jacentes.

i : Barre de 50 m de calcaire clair, gris à beige, plus ou moins siliceux, avec lits gréso-micaschisteux et galets dolomitiques vers la base.

j : Prasinite rubanée (0 à 80 m) passant (localement?) au sommet à des jaspes finement rubanés métamorphiques (glaucophane, grenats).

k : Calcaires plaquetés ankéritiques et silieux, calcschistes, phyllades quartzeuses noirâtres avec lits (ou nodules) manganésifères.

La coupe s'interrompt à ce niveau, ici par l'effet de l'érosion, là tranchée tectoniquement par le coussinet triasique de la « Nappe piémontaise supérieure » ([2]).

Conclusions. — C'est la première fois que les « Schistes lustrés » piémontais fournissent des fossiles loin de leur base, et cela dans une coupe continue jusqu'aux ophiolites. Il est remarquable que ce dernier niveau daté soit encore du Sinémurien s. lat. terminal. Pour une datation conjecturale des niveaux sus-jacents, on est obligé de s'aider de comparaisons. L'association de marbres, ophiolites parfois bréchiques, jaspes et concentrations manganésifères peut être attribuée avec vraisemblance au Tithonique-Néocomien, par comparaison avec les associations analogues de l'Apennin, du Canavese et de la Nappe de la Simme. Il est plus délicat de dater la série intermédiaire *g* avec ses caractères approchés de Flysch. S'agit-il d'un faciès compréhensif global du Lias moyen, Lias supérieur, Dogger et Malm inférieur, faciès « orogénique » mais d'épaisseur modérée (3 à 400 m)? Ou s'agit-il uniquement de Lias, ce qui impliquerait une lacune importante et paradoxale? Les comparaisons, que nous détaillerons ailleurs, avec diverses séries alpines (Gondran, Chablais, Simme, Grisonides, Helvétique, etc.) ne permettent guère de trancher entre ces hypothèses. Sans exclure formellement la dernière, soulignons que rien dans les coupes ne vient actuellement la confirmer.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) STURANI, *Boll. Soc. Geol. It.*, 80, n° 3, 1961, p. 1 (*cum. biblio*).

([2]) LEMOINE et MICHARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4050.

([3]) DONOVAN, *Mém. Suisse. Pal.*, 74, 1958.

([4]) Pour la partie triasique, *voir* MICHARD et STURANI, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1963 (*cum. biblio.*).

([5]) Leur assez grande taille, remarquable pour des niveaux de Lias inférieur, nous avait précédemment induit en erreur [*voir* ([1])].

(*Laboratoire de Géologie structurale
de la Faculté des Sciences de Paris-Orsay*
et *Institut de Géologie et Paléontologie de l'Université de Turin.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Modalités d'utilisation du microscope électronique pour l'étude des Coccolithes fossiles.* Note (*) de Mlle **Denise Noël**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Exposé des principaux traitements mis au point pour la préparation des échantillons et des techniques utilisées pour la réalisation de répliques. Premiers résultats sur la structure des représentants les plus anciens de ces nannofossiles qui jouent un grand rôle dans la genèse des sédiments et sur leur évolution.

L'étude systématique des Coccolithophoridés se situant à la limite des possibilités du microscope optique, des chercheurs, par exemple en France M. G. Deflandre, ont donc eu recours au microscope électronique pour préciser la structure de plaquettes de ces Flagellés calcaires dont les dimensions n'excèdent pas quelques microns et qui sont formés d'éléments de quelques dixièmes de micron.

J'ai moi-même utilisé cet appareil, dans le cadre d'une étude sur des Coccolithophoridés fossiles.

La méthode employée est celle des répliques de carbone, mise en pratique au laboratoire de M. le Professeur P. Grassé, grâce à M. J. Escaig.

Le principe a déjà été exposé par différents auteurs : objets à étudier disposés sur une lame de verre, vaporisation sur la surface — dans une enceinte à vide poussé — d'une couche mince d'un métal projeté avec une incidence déterminée (ombrage), puis vaporisation d'une pellicule de carbone. L'ensemble (objet + métal d'ombrage + carbone) est décollé du support, l'objet est dissous et des fragments de la membrane complexe qui demeure sont prélevés sur des grilles et observés au microscope électronique.

1. *Méthodes de préparation des échantillons.* — En fait, la mise en application du procédé s'est avérée délicate et m'a posé certains problèmes. En effet, si le dragage des boues marines fournit des coccolithes actuels et subactuels bien conservés et facilement dégageables, il n'en est pas de même pour les formes fossiles qu'il faut extraire de la roche mère (marnes et calcaires parfois compacts) et qui présentent une gangue argileuse et des recristallisations de calcite secondaire estompant les structures originelles.

Les traitements suivants ont été employés :

— Marnes et calcaires (broyés grossièrement quand ils sont trop durs) sont mis à laver dans une solution peu concentrée d'hexamétaphosphate de sodium (5 g par litre d'eau distillée). Un brassage de la solution et du sédiment est assuré par l'utilisation d'un agitateur rotatif. Ce temps de lavage varie de quelques minutes à quelques heures suivant la nature de l'échantillon.

— Un tamisage (tamis de 0,100 et 0,050 mm) permet d'éliminer les fragments les plus gros. La boue recueillie est laissée à décanter pendant plusieurs heures, le décantant (dans lequel abondent de minuscules particules argileuses) n'est pas conservé.

Un nouveau lavage à l'hexamétaphosphate est quelquefois nécessaire quand l'échantillon est très argileux. Dans ce cas, une agitation manuelle de quelques minutes suffit à remettre la boue en suspension.

Pour les sédiments peu riches en Coccolithophoridés, une centrifugation contrôlée comparable à celle de A. R. Edwards (2) permet d'obtenir une concentration convenable en coccolithes. Je n'ai pas eu à utiliser chaque fois cette méthode, certains de mes échantillons se montrant d'une richesse exceptionnelle.

Ces différents traitements permettent d'obtenir une suspension homogène des corpuscules à étudier. Mais en fait, si les coccolithes sont ainsi bien dégagés de la roche mère, j'ai souvent remarqué qu'ils présentaient encore un véritable encroûtement, ne me permettant pas d'obtenir des répliques satisfaisantes et en particulier fort peu de structures.

J'ai alors essayé différentes méthodes pour « décaper » mes coccolithes : l'utilisation d'eau faiblement acidulée, celle d'ultrasons à basse fréquence (22 kc) ne m'ont pas donné les effets escomptés. Le lavage dans une solution d'eau oxygénée (110 vol à 10 %) m'a fourni de bien meilleurs résultats et a été couramment utilisée (5). L'eau oxygénée à cette dilution a vraisemblablement une triple action : elle débarrasse les corpuscules des traces de matière organique pouvant encore subsister; elle opère un décapage peu violent de la surface, enfin les innombrables bulles d'oxygène qui se dégagent mettent en suspension de nouvelles particules encroûtantes.

Ces méthodes (ultrasons, solution de H_2O_2) sont également utilisées avec succès par le service de microscopie électronique qui a effectué les fort belles répliques de coccolithes actuels et subactuels pour M. C. L. D. Cohen (6) de Groningue (Pays-Bas).

2. *Réalisation des répliques.* — Pour les coccolithes ainsi préparés, nous avons employé au laboratoire de Microscopie électronique la méthode d'évaporation décrite par D. E. Bradley (1).

Dans un évaporateur à haut vide (10^{-5}), un métal a été vaporisé et projeté sous un angle de 60° avec le plan de la lame de verre, puis le tout a été recouvert d'une couche mince de carbone.

Nous avons essayé différents métaux d'ombrage afin d'obtenir des répliques offrant la meilleure résolution au microscope électronique. La qualité de l'ombrage dépend, d'une

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I.

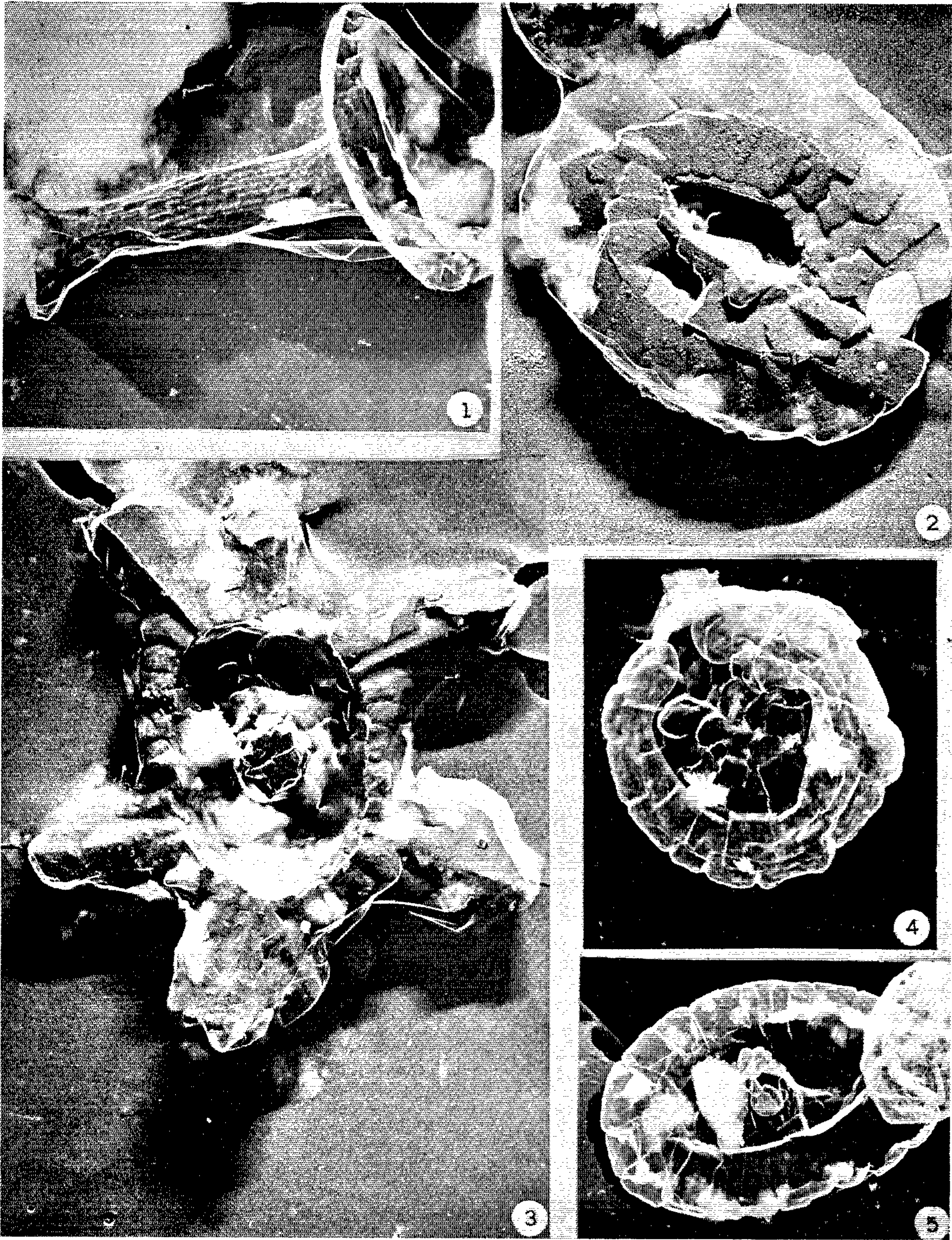
Fig. 1. — Cliché Noël n° 41 : Rhabdolithe oxfordien. Ombrage au chrome. (G × 11 400.)

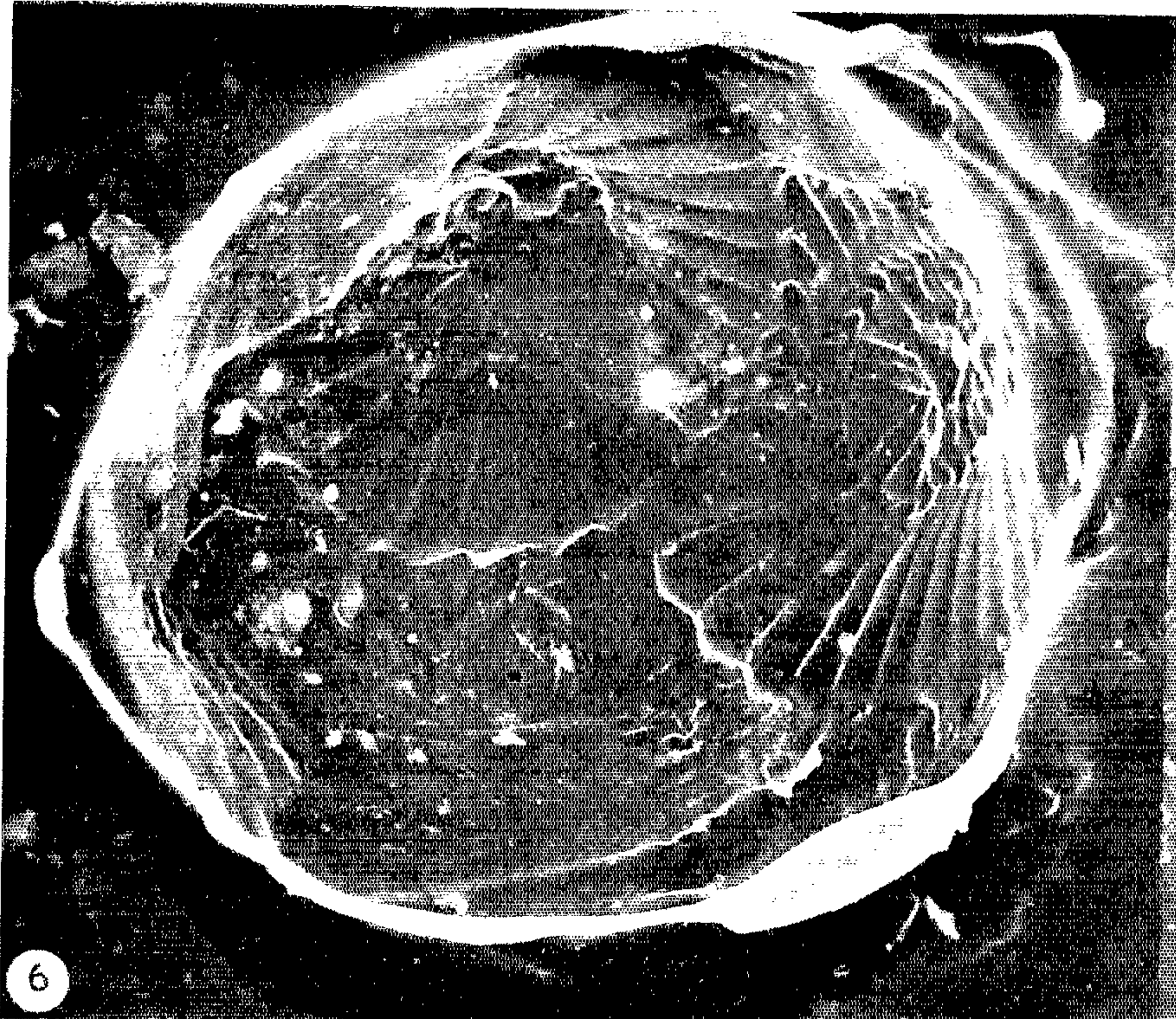
Fig. 2. — Cliché Noël n° 101 : Trémalithe oxfordien. Ombrage à l'or-palladium. (G × 21 740.)

Fig. 3. — Cliché Noël n° 102 : Stéphanolithe oxfordien. Ombrage à l'or-palladium. (G × 15 800.)

Fig. 4. — Cliché Noël n° 625 : Trémalithe toarcien. Ombrage au germanium. (G × 24 000.)

Fig. 5. — Cliché Noël n° 627 : Discolithe toarcien. Ombrage au germanium. (G × 24 000.)


1
2
3
4
5


6


7


8

Planche II.

Fig. 6. — Cliché Noël n° 134 : Moule interne de coccosphère (Oxfordien). Ombrage au germanium. (G × 13 400.)

Fig. 7. — Cliché Noël n° 585 : Parhabdolithe toarcien. Ombrage au germanium. (G × 24 000.)

Fig. 8. — Cliché Noël n° 1196 : Fragment de coccosphère (Kiméridgien). Ombrage au germanium. (G × 18 200.)

Cette réplique n'a pas été contretypée.

part de la nature du métal employé, de celle du support et de l'épaisseur de la couche, d'autre part des conditions expérimentales d'évaporation : vitesse et température, degré de vide (3).

Le chrome (*fig.* 1) et l'or-palladium (*fig.* 2 et 3) ont tout d'abord été utilisés, mais abandonnés à cause de leur granulation. Le germanium nous a permis d'obtenir des répliques avec des ombres bien définies et sans aucune granulation (*fig.* 4 à 8). Il est facile de constater que la membrane (Ge + C) tout autour de l'empreinte du coccolithe est absolument amorphe et ne présente aucune structure. Cette absence de granulation est particulièrement importante dans l'étude des coccolithes parce qu'elle permet d'atteindre de très bonnes résolutions (jusqu'à 10 Å) et de mettre en évidence des phénomènes de corrosion dus à la fossilisation.

Pour la vaporisation de carbone, un plateau tournant a été utilisé de façon à assurer une répartition égale et homogène du carbone sur toutes les faces libres des coccolithes (4).

Les méthodes ci-dessus exposées m'ont déjà permis d'obtenir plus d'un millier de répliques dont les descriptions seront données prochainement dans une étude d'ensemble consacrée aux coccolithes fossiles. Ces répliques fournissent des précisions quant à la structure de types morphologiques décrits au microscope optique, abondants en particulier au Jurassique : *Stephanolithion*, *Parhabdolithus*, *Nannoconus*, *Schizosphærella*. Des coccosphères et des moules internes de coccosphère ont été également obtenus (*fig.* 6 et 8) et apporteront des éléments nouveaux pour la classification du groupe.

Des fragments de coccolithes impossibles à étudier au microscope optique, mais parfaitement identifiables, grâce à ces techniques, permettront de souligner le rôle particulièrement important de ces nannofossiles dans la genèse des sédiments calcaires.

Par ailleurs, ces répliques sont faites, à ma connaissance, sur les plus anciens coccolithes étudiés jusqu'à ce jour au microscope électronique. A la lumière des résultats obtenus et par comparaison avec les structures des coccolithes actuels, ou récents, il semble que les formes antécrétacées soient infiniment plus massives et beaucoup moins ornementées. C'est là, soit un effet de la fossilisation qui peut avoir détruit les structures les plus délicates, soit une indication précieuse pour l'évolution du groupe au cours des temps géologiques.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) D. E. Bradley, *Brit. Appl. Phys.*, n° 5, 1954, p. 65.
(2) A. R. Edwards, *Micropal.*, 9, n° 1, 1961, p. 103-104, 2 figures.

(3) C. SELLA, *Cours de Microscopie électronique*, I.N.S.T.N., avril 1964.

(4) C. SELLA, M. NAVEZ, H. GERVAIS et J.-J. TRILLAT, *Le vide*, n° 93, 1961, p. 91.

(5) L'utilisation d'eau oxygénée, dès 1961, à la Faculté des Sciences d'Alger, au laboratoire de Physique générale, m'avait déjà permis d'obtenir quelques électromicrographies directes de coccolithes éocènes particulièrement ajourés et, par là, plus facilement transparents au faisceau d'électrons. Le même échantillon non traité n'avait rien donné.

(6) Communication orale du 23 octobre 1964. La comparaison des méthodes employées ainsi pour des coccolithes actuels ou récents avec celles que j'utilise depuis décembre 1963 pour des coccolithes fossiles anciens m'a montré que, de part et d'autre, des techniques semblables de préparation avaient été mises au point. L'intérêt de cette confrontation me décide à ne plus retarder la publication du principe des méthodes que j'ai adoptées.

(Laboratoire de Géologie du Muséum National d'Histoire naturelle et Laboratoire du C. N. R. S. de Microscopie électronique appliquée à la biologie,
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *La famille des* Popofskyellidæ *fam. nov. et le genre* Popofskyellum *Defl., Radiolaires viséens de la Montagne Noire.* Note (*) de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Jean Piveteau.

La nouvelle famille des *Popofskyellidæ*, Radiolaires fossiles du Carbonifère, semble être intermédiaire entre les *Nassellaria-Cyrtellaria* desquelles elle possède la coque perforée multiloculaire et les *Albaillellidea* dont elle rappelle la symétrie bilatérale marquée par deux baguettes opposées sur les flancs de la coque. Son origine phylétique reste toujours inconnue. Convergence ou non, l'analogie est assez marquée. Leurs caractères particuliers situent les *Popofskyellidæ* hors du système classique des Radiolaires.

J'ai donné le nom de Popofskyellum (1) à un type de Radiolaires du Viséen de la Montagne Noire, caractérisé par la possession de deux baguettes symétriquement opposées, courant le long d'une coque perforée multiloculaire et se prolongeant en deux branches, homologues de celles qui constituent le podome (2) de nombreux Cyrtellaires.

On sait que j'ai réuni dans l'Ordre des *Albaillellidea* Deflandre 1953 (3) deux familles de Radiolaires du Carbonifère, les *Albaillellidae* Defl. 1952 (4) et les *Lapidopiscidæ* Defl. 1958 (5) essentiellement caractérisés par leur coque lamelleuse non perforée et leur symétrie dorso-ventrale, due à la présence de deux columelles internes opposées, dont l'une (dorsale) peut être reliée à la coque par des trabécules transversales.

Chez *Popofskyellum* Defl. (6), les deux baguettes latérales n'atteignent pas la base du céphalis (7) et elles dépassent généralement le bas de la coque : le podome est donc réduit à deux branches, alors que chez tous les Radiolaires Cyrtellaires à céphalis uniloculaire, le podome comporte au moins trois branches (*Pilocyrtidæ*). Un podome à deux branches opposées n'est connu que chez certains *Spyroidea* (Sous-ordre *Orboidea* Popofsky), dont l'architecture est sans aucune parenté avec *Popofskyellum*.

On admet depuis longtemps que les cornes céphaliques et les apophyses latérales donnant les trois branches du podome des Cyrtellaires ont pour origine phylogénétique le spicule initial, ce qui est parfois démontrable grâce à la connaissance de l'organisation trabéculaire interne au niveau du céphalis. Dans le cas de *Popofskyellum*, dont le céphalis ne montre aucune trace de conservation de trabécules internes (8), si l'on peut considérer les cornes céphaliques comme issues d'un spicule (triaene), il n'est guère vraisemblable d'attribuer à celui-ci l'origine des deux baguettes latérales caractéristiques.

L'état inégal de conservation de la vingtaine d'individus de *Popofskyellum* réunis jusqu'ici, ne permet pas d'établir avec certitude le nombre et la disposition des cornes céphaliques. Comme on le voit sur les figures, toutes les cornes apicales et la plupart des cornes latérales sont simples et non costulées. Dans plusieurs cas (*fig.* 6 et 10) une forte corne conique

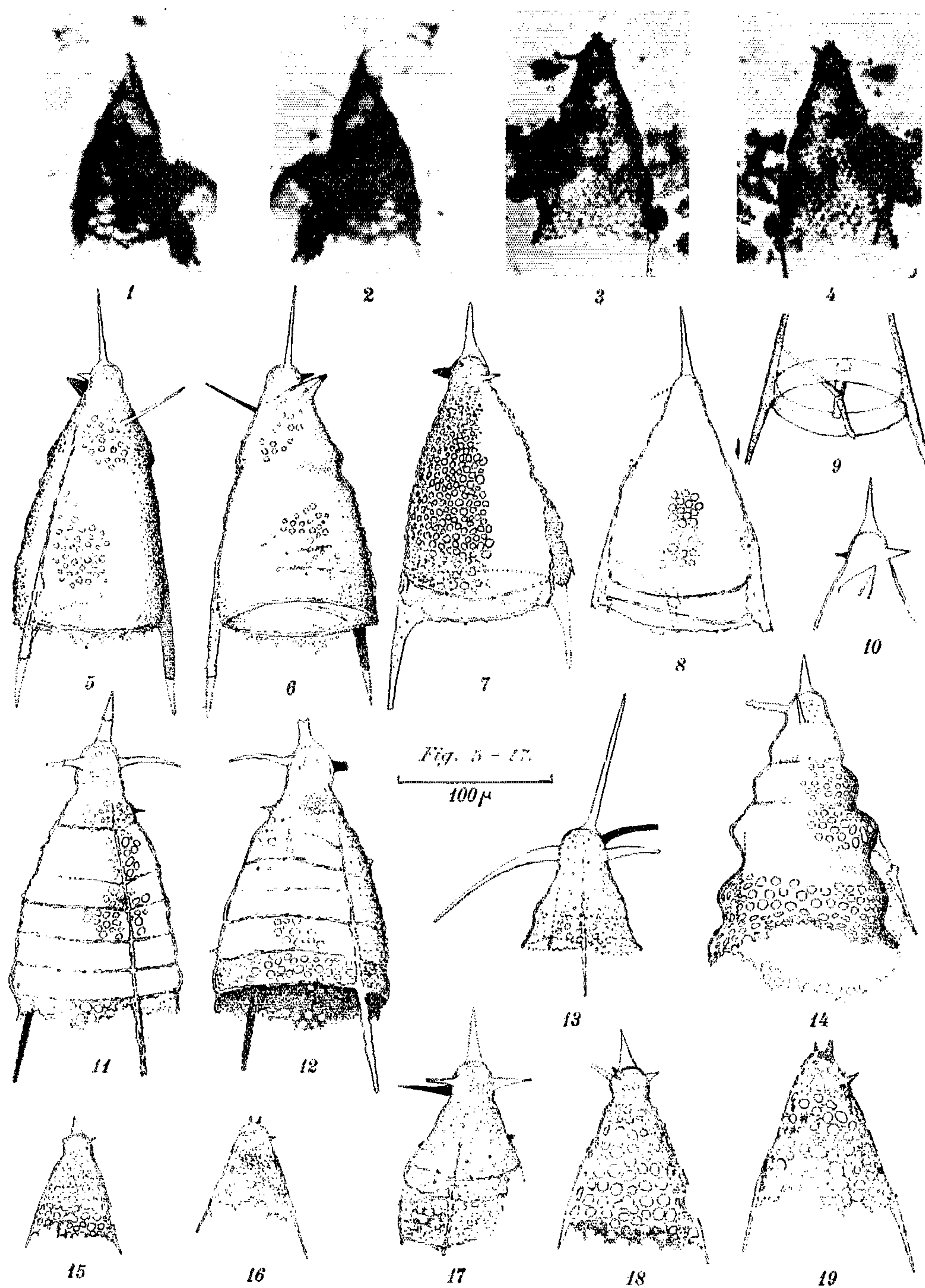


Fig. 1 à 19. — Radiolaires (Popofskyellidés) du Viséen de la Montagne Noire (Cabrières, Hérault). 1-2 et 5-6, *Popofskyellum pulchrum* Defl., holotype; 3-4, *P. undulatum* n. sp., paratype; 7 à 10, *P. pulchrum* Defl., paratypes, (9, reconstitution schématique du système trabéculaire de la figure 8); 10, céphalis du spécimen de la figure 7, vu par la face opposée; 11-12, *P. annulatum* n. sp., holotype; 13, *P. undulatum* n. sp., céphalis d'un paratype; 14, *P. undulatum* n. sp., holotype; 15 et 18, *P. conicum* n. sp., holotype; 16 et 19, *P.* cf. *conicum* n. sp.; 17, *P. annulatum* n. sp., paratype incomplet. (*fig.* 1 à 4 : G × 138 env.; *fig.* 5 à 17 : G × 220 env.; *fig.* 18-19 : G × 340 env.).

tricostulée (qui semble souvent creuse), située au-dessous du céphalis, a été observée. Sa signification et son homologation éventuelle avec une corne analogue présente chez certaines formes de *Pylentonemidæ*, non encore décrites, restent problématiques. Cette corne particulière serait également comparable, par son allure, à la corne de certains *Albaillellidea* (*Lapidopiscum piveteaui* Defl., *Albaillella cornuta* Defl.), mais la position dorsale de celle-ci et son origine liée à la columelle interne, ne sont pas favorables à un tel rapprochement.

Vis-à-vis des types bien connus de Cyrtellaires, rangés dans la classique systématique haeckelienne, *Popofskyellum* se présente comme un être organisé d'une manière radicalement différente. On ne saurait, en effet, mettre en doute la valeur primordiale du caractère commun aux quatre espèces déjà reconnues, la symétrie bilatérale de la partie ventrale d'une coque surmontée d'un céphalis simple. Ce céphalis éloigne immédiatement *Popofskyellum* des *Spyroidea* à podome bilatéral évoqués plus haut, qui ont un céphalis biloculaire construit sur l'anneau caractéristique des *Orboidea*.

Parmi nos quatre espèces, deux (*P. pulchrum* et *P. conicum*) ont un céphalis et un thorax disposés comme chez les *Dicyrtida* Haeckel 1862. Par contre, c'est aux *Stichocyrtida* Haeck. 1881 (céphalis + thorax + abdomen segmenté) que l'on pourrait comparer les deux autres espèces. *P. annulatum* évoque assez *Eucyrtidium hexagonatum* Haeck. ou *Lithostrobus rostovzevi* Lipman, et *P. undulatum* a l'allure de plusieurs *Stichophormis* ou *Stichopilium*.

Ces remarques justifient pleinement l'érection d'une famille nouvelle, les *Popofskyellidæ* (⁹), présentement réduite au genre *Popofskyellum*, famille qui n'a pas de place logique dans le système haeckelien.

Son origine phylétique reste fort obscure. D'une part on ne constate aucune affinité vraie avec les autres Radiolaires viséens d'architecture comparable aux Nassellaires-Cyrtellaires (genre *Archocyrtium* Defl. et autres genres inédits). D'autre part, la coque perforée et la structure basale bien différente rendent assez superficiel le rapprochement tenté avec les *Albaillellidea*, fondé sur la seule symétrie bilatérale. Celle-ci est d'ailleurs partielle puisque les cornes céphaliques s'en libèrent. Il peut donc n'y avoir là qu'une simple convergence morphologique.

Présentement, la famille des Popofskyellidés ne peut qu'être introduite provisoirement parmi les Nassellaires-Cyrtellaires, où elle se trouve tout aussi isolée que la famille des *Pylentonemidæ* Defl., 1963, mais pour des raisons bien différentes.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(¹) *Rev. Micropal.*, 2, 1960, p. 212-218, 1 planche.

(²) Je rappelle que j'ai créé le terme de podome (*Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3984) pour que soit abandonnée l'expression « *trépied* à 2 ou *n* branches ».



(3) *Titres et Travaux scientifiques* (Supplément 1949-1953), Paris, 1953, p. 14. La définition a été précisée en 1958, *loc. cit. infra* (5).

(4) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 872.

(5) *Ibid.*, 246, 1958, p. 2278.

(6) *Popofskyellum* Deflandre 1960. Générotype : *P. pulchrum* Defl., *Rev. Micropal.*, 2, 1960, *pl.* 1, *fig.* 26. Diagnose du genre : coque perforée campanuliforme ou conique, avec deux côtes ou baguettes latérales opposées, saillant généralement à la base; podome à deux branches; céphalis à cornes simples; présence fréquente d'une courte corne conique tricostulée (*fig.* 5, 6 et 10); système trabéculaire basal asymétrique mal connu (*fig.* 8 et 9). Quatre espèces.

P. pulchrum Defl. Campanuliforme ou conique à flancs arqués, ou avec un léger étranglement sub-médian (*fig.* 1, 2, 5 à 10). *P. annulatum* n. sp. Ogival, divisé en anneaux sub-égaux par des lignes transversales reliant les deux baguettes (*fig.* 11, 12 et 17). *P. undulatum* n. sp. Conique à flancs fortement ondulés, baguettes latérales pouvant s'écarter de la coque avant la base (*fig.* 13 et 14). *P. conicum* n. sp. Conique, de taille réduite; baguettes dépassant à peine la base (*fig.* 15, 18 et 16, 19 ?). Nodules phosphatés viséens, Cabrières, Hérault.

(7) J'adopte désormais ce terme de céphalis (identique dans les langues allemande, anglaise et russe) et délaisse celui de tête, que, par discipline, j'avais utilisé dans le *Traité de Zoologie* de P. P. Grassé (t. 1, fasc. 2, 1953, p. 405).

(8) Un individu de *P. pulchrum* (*fig.* 8) montre une base traversée par une barre siliceuse donnant naissance, au milieu, à deux trabécules dont l'une rejoint une baguette latérale, selon le schéma de la figure 9. Cette curieuse structure est simplement mentionnée.

(9) *Popofskyellidæ* fam. nov. Radiolaires à coque campanuliforme perforée, portant deux baguettes latérales incorporées opposées; céphalis simple; podome à deux branches. Genre type : *Popofskyellum* Defl.

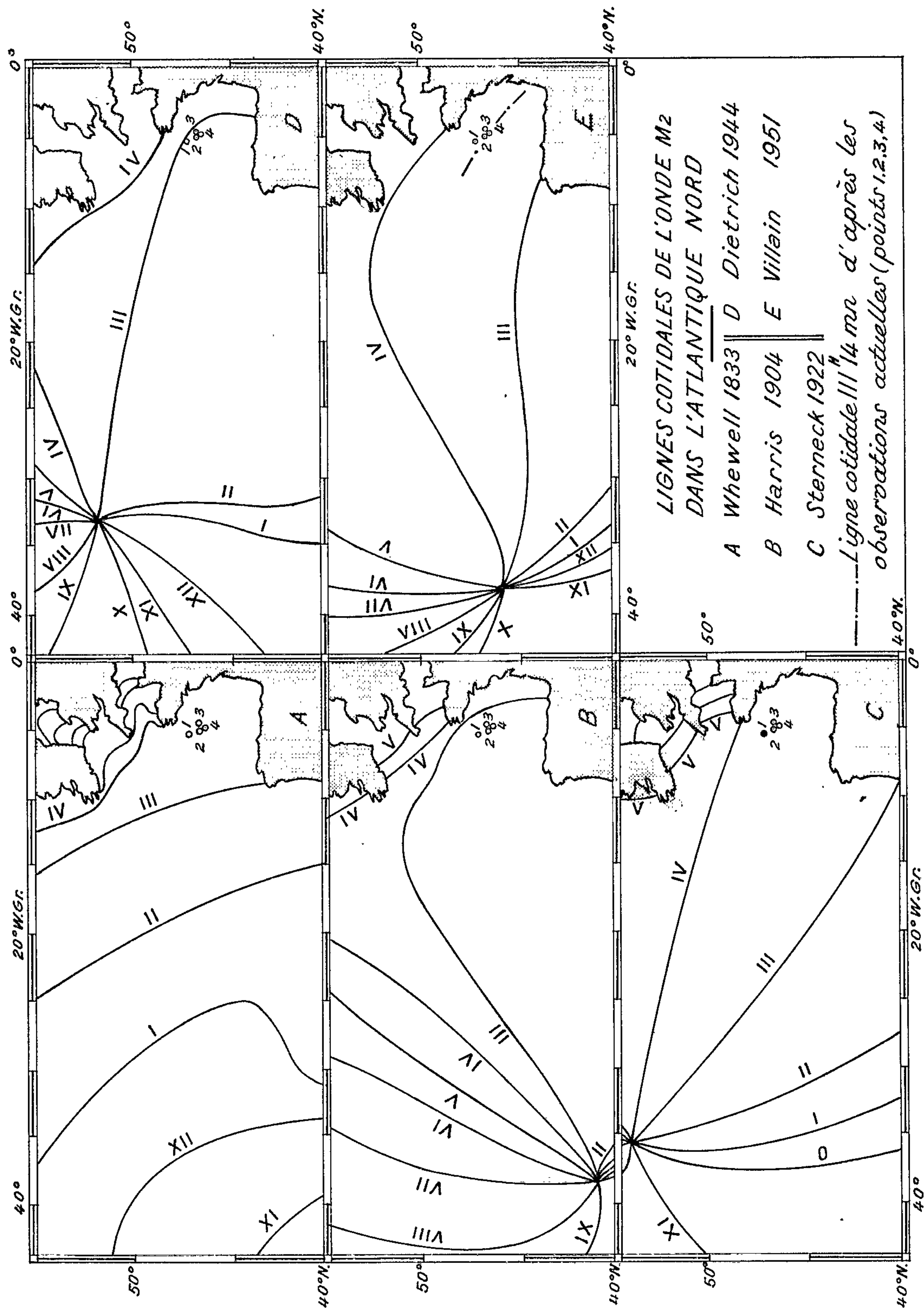
(*Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Théorie des marées. Sur un instrument permettant de mesurer la marée aux grandes profondeurs océaniques; premiers résultats obtenus.* Note (*) de M. **Marc Eyries**, présentée par M. André Gougenheim.

1. Le problème de la marée océanique a reçu, à partir des hypothèses de Laplace, diverses solutions dont la plus générale est due à Henri Poincaré ([1]) et a été précisée par Marcel Brillouin ([2]). Mais le volume de calculs nécessaire à son application aux mers du globe est considérable et seul l'usage des machines modernes permet d'en envisager l'entreprise. Cependant ce travail n'acquiert son plein intérêt que si les résultats du calcul peuvent être confrontés avec ceux de l'observation; c'est la seule méthode qui permette de justifier les hypothèses, de contrôler la théorie et de suggérer les voies par lesquelles elle peut être perfectionnée. Or la marée a été observée jusqu'à présent seulement à la côte où elle est perturbée par le relèvement du fond et par des phénomènes hydrauliques secondaires dus à la configuration locale du relief au voisinage du point d'observation, aux apports des cours d'eau, etc. En outre, la relation entre la marée du large et la marée côtière est complexe en raison de l'importance pour cette dernière de facteurs négligés dans la marée océanique, frottement et rapport amplitude-profondeur par exemple.

La construction d'un marégraphe de haute mer a préoccupé depuis longtemps les hydrographes. Mais, par grandes profondeurs, on ne peut songer à mesurer directement la variation de la hauteur d'eau et le procédé le plus pratique consiste à la déduire de la variation de pression sur le fond, en profitant ainsi de la propriété des ondes de masse de conserver partout au sein du fluide la pression hydrostatique. L'amplitude verticale du mouvement étant très petite vis-à-vis de la profondeur, on est conduit à une mesure différentielle de la pression; la pression de référence est, en pratique celle d'un gaz dont les variations de température doivent par suite être connues avec précision. Le premier appareil réalisé sur ce principe est le marégraphe français Favé (1887) qui permet des observations jusqu'à une centaine de mètres de profondeur. Le marégraphe allemand Rauschelbach (1932) a reculé la limite d'observation jusqu'à 300 m environ, mais l'échelle de l'enregistrement analogique se réduisait avec la profondeur et le dispositif de mesure de la température interdisait l'adaptation de l'instrument à des profondeurs plus grandes.

La présente Note a pour objet de décrire sommairement un nouvel appareil du même type susceptible d'être employé jusqu'à 5 000 m de profondeur, et d'exposer les résultats importants fournis dès sa première mise en œuvre, à titre d'épreuve, par des profondeurs de 150 à 470 m.


LIGNES COTIDALES DE L'ONDE M2
DANS L'ATLANTIQUE NORD
A Whewell 1833
B Harris 1904
C Sterneck 1922
D Dietrich 1944
E Villain 1951
Ligne cotidale III h 14 mn d'après les observations actuelles (points 1, 2, 3, 4)
20° W. Gr.
40°
50°
40° N.

2. L'appareil a été réalisé suivant les directives du Service Hydrographique de la Marine par M. L. Erdely qui, avec l'aide financière de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique et avec une aide technique de la Compagnie Péchiney a mis au point un instrument capable de déceler une variation de pression de 10^2 pascals autour d'une pression moyenne de l'ordre de 5.10^7 pascals, soit 1 cm de marée par 5 000 m de profondeur; cette pression moyenne peut d'ailleurs être accrue sans autre aménagement que le renforcement des parois de la chambre des amplificateurs et sans perte appréciable de sensibilité. Au manomètre est associé un thermomètre qui peut déceler une variation de température de 10^{-3} degré C. En admettant, dans une première approximation, que le gaz compensateur est parfait on constate que les sensibilités des deux éléments sont homogènes. La méthode de mesure, qui est la même pour ces deux éléments, consiste à compter, pendant une durée donnée, le nombre des périodes d'une corde d'acier vibrant sur sa fondamentale. La corde bathymétrique est tendue entre le fond de la chambre manométrique et le centre de l'opercule qui la ferme et qui se déforme sous l'effet de la différence des pressions extérieure et intérieure; la corde thermométrique est tendue sur un cadre en métal invar et baigne dans l'atmosphère de la chambre manométrique. L'association de ces deux cordes, l'une sensible aux variations de la température et de la pression, l'autre aux variations de température seulement n'est pas sans analogie avec celle des deux thermomètres « protégé » et « non protégé » de l'hydrologie classique. La relation entre les lectures bathymétriques et les lectures thermométriques, qui dépend de l'équation du gaz (air, azote ou hydrogène), du mode de déformation de l'opercule et des caractéristiques des cordes, est fournie par un étalonnage. Lorsque l'instrument est posé sur le fond, une vanne télécommandée isole la chambre manométrique du réservoir à gaz qui l'alimente. Dans la version prototype, les périodes sont comptées sur le navire, relié au capteur par un câble à sept conducteurs et leur nombre est enregistré sur une machine imprimante; un enregistrement *in situ* sur bande magnétique est en cours d'élaboration.

3. Après des essais à haute pression au laboratoire et à basse pression à la mer et un étalonnage soigneux effectué au Conservatoire des Arts et Métiers, l'instrument a été éprouvé en haute mer au cours de l'été à partir d'un dragueur de la Marine nationale, le *Garigliano*. Essais et étalonnage ont bénéficié d'un concours substantiel du Sous-Comité océanographique de l'OTAN.

Le navire n'avait reçu aucun aménagement particulier et la longueur de câble disponible à l'époque a limité l'immersion maximale à près de 500 m; l'instrument était logé dans la verge d'un fort grappin en alliage léger qui, s'accrochant dans le fond, assurait son immobilité; le gaz compen-

sateur était de l'azote. Les mesures ont permis de construire des courbes de la variation de la hauteur d'eau en fonction du temps, dont la qualité est comparable à celle des meilleurs enregistrements de la marée côtière; elles ont été effectuées au Sud de l'île de Sein, à 50 milles de l'île (38 h, profondeur : 150 m), à 70 milles (38 h, profondeur : 320 m et 28 h, profondeur : 440 m) et à 80 milles (73 h, profondeur : 470 m). Il semble donc que cet appareil soit en mesure de résoudre le problème de la marémétrie de haute mer.

La campagne du *Garigliano* avait pour objet essentiel l'épreuve de l'instrument dans les conditions normales de son emploi. Cependant la situation des stations a été choisie pour que les observations contribuent à la connaissance de la marée au large de nos côtes atlantiques; elles pouvaient donner, en particulier une indication sur la validité de l'évolution théorique de l'amplitude avec la profondeur. Les enregistrements ont été analysés et comparés aux observations simultanées de la marée à Brest. Toutes ces marées sont semi-diurnes et à très peu près semblables; on constate cependant un taux d'harmoniques plus faible au large qu'à Brest, ce qui est conforme à la théorie de la formation des ondes à courtes périodes. L'amplitude s'accroît et la célérité apparente diminue quand l'onde-marée venant du large franchit le talus étroit du plateau continental ([3]); cet accroissement d'amplitude est faible relativement au rapport des racines carrées des profondeurs de part et d'autre du talus; on peut en conclure que dans le système amphidromique de l'Atlantique nord l'énergie transmise est une faible part de l'énergie totale en raison du déphasage entre la surélévation de la surface libre et le courant; sur le plateau littoral au contraire, où l'épaisseur de la couche d'eau qui assure le transfert est beaucoup plus mince qu'au large, l'énergie est transmise essentiellement par une onde progressive de déphasage nul qui se superpose à l'amphidromie.

Les éléments recueillis ont permis en outre de rectifier le tracé des lignes cotidales du golfe de Gascogne (*voir* figure). Ces lignes, déterminées jusqu'à présent à l'aide d'observations côtières seules, avaient un caractère assez hypothétique; il est remarquable que cette rectification conduise à une figure plus simple et plus proche de celle qui résulte des considérations théoriques.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) *Leçons de Mécanique céleste*, 3, *Théorie des Marées*, Paris, 1910.

([2]) Leçons au Collège de France, 1928-1931.

([3]) L'amplitude mesurée est sensiblement les 7/10 de celle de la marée à Brest et l'avance de phase est de 20 mn par rapport à Brest.

(*Service Hydrographique de la Marine, 13, rue de l'Université, Paris, 7e.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action d'extraits de feuilles de* Citrus Limonum *sur la croissance* in vitro *de tissus de tubercules d'*Helianthus tuberosus. Note (*) de MM. **Raymond Garestier**, **Jean-Claude Chénieux** et Mlle **Laure Villaneau**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les extraits aqueux de feuilles fraîches de Citronnier n'ayant subi aucun traitement parasiticide, contiennent une ou plusieurs substances de croissance provoquant la multiplication cellulaire dans les tissus de Topinambour cultivés *in vitro*. Ces substances ne sont pas solubles dans le benzène ou l'éther.

Dans quatre Notes précédentes [(1) à (4)], nous avons signalé dans divers extraits de feuilles et d'écorces de fruits de Rutacées, l'existence de principes provoquant la croissance *in vitro* de tissus de tubercules de Topinambour. Dans ce travail, nous avons recherché si de telles substances existaient dans les feuilles de Citronnier (*Citrus Limonum* Risso).

Mode opératoire. — Les expériences sont réalisées suivant la technique précédemment exposée [(1), (4), (6)]. Les feuilles, prélevées en Touraine sur des Citronniers n'ayant subi aucun traitement insecticide ou fongicide,

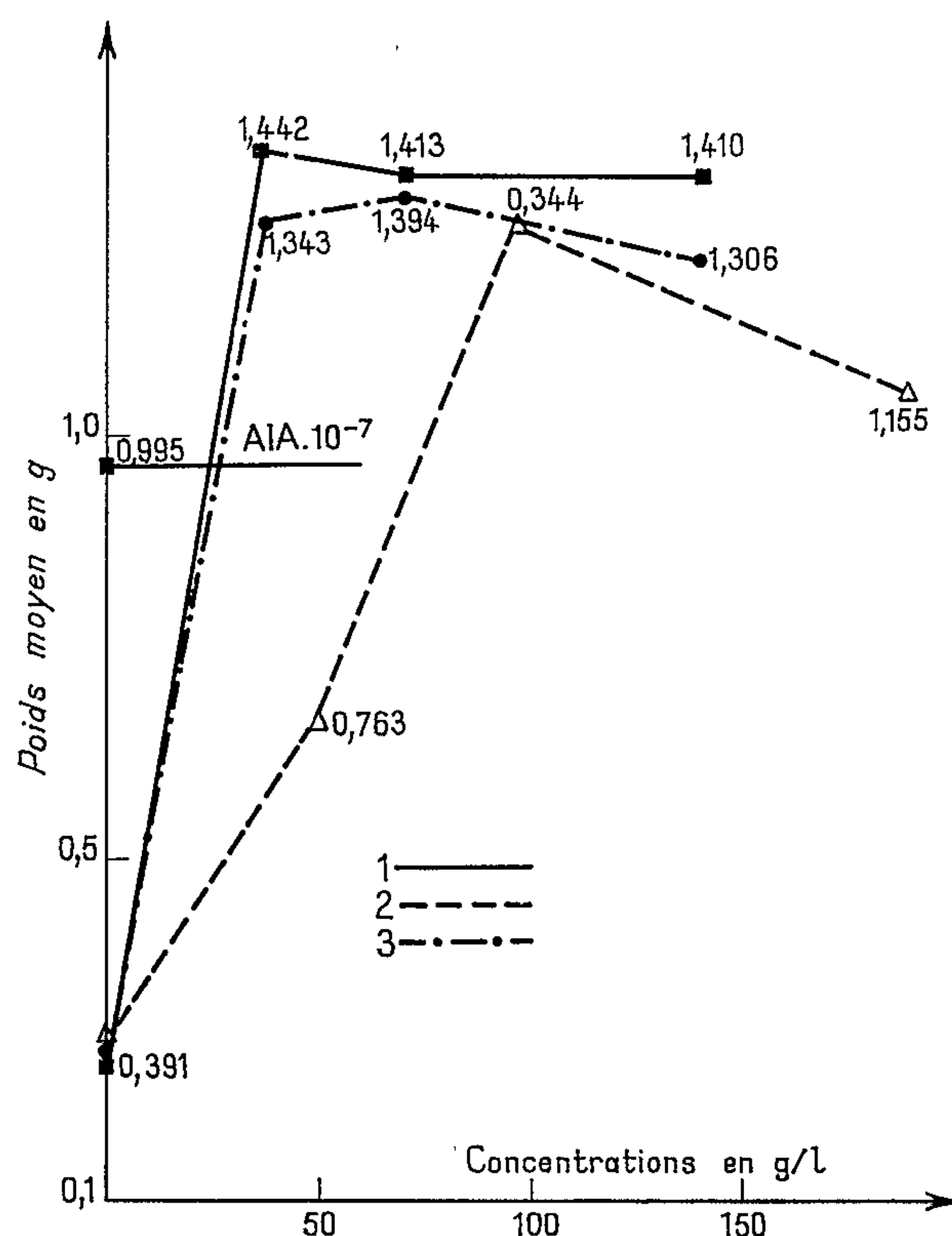


Fig. 1. — Action d'extraits aqueux de feuilles de Citronnier.
Courbe 1 : Première macération aqueuse.
» 2 : Seconde macération aqueuse.
» 3 : Macération aqueuse après action du benzène.

sont lavées puis broyées au mélangeur-broyeur. Des extraits sont obtenus par macération à 4°C dans l'eau bidistillée, le benzène ou l'éther éthylique. Après élimination des solvants, ils sont repris par l'eau et incorporés à diverses concentrations au milieu de base (MB) ([7]).

L'activité d'un extrait est décelée de deux façons différentes :

1° par pesée des explantats en fin d'expérience;

2° par étude histologique de coupes colorées au rouge de ruthénium et au bleu de méthylène suivant la méthode préconisée par R.-J. Gautheret ([8]).

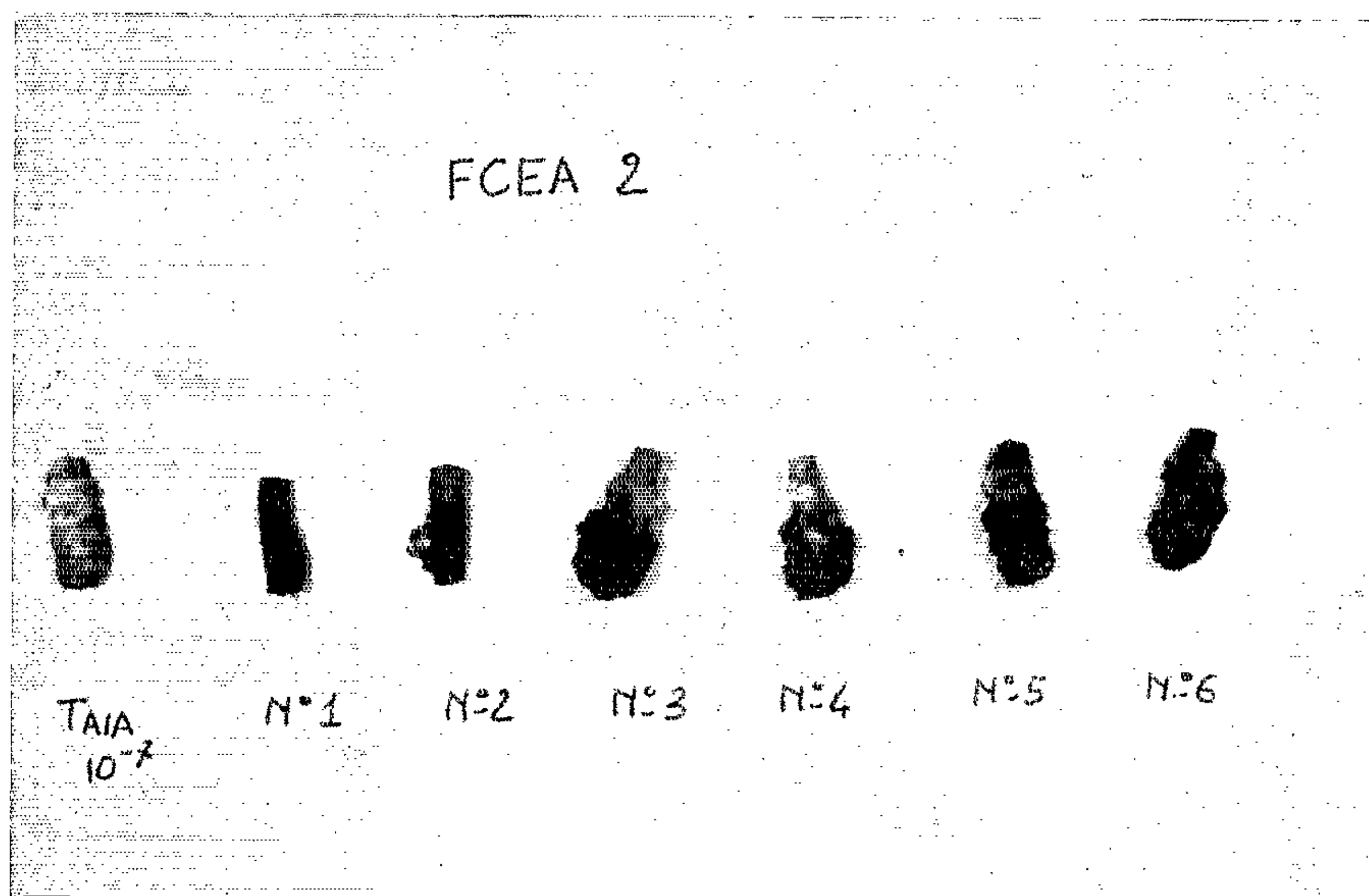


Fig. 2. — Explantats cultivés en présence de différentes concentrations d'extraits de feuilles (n° 1 : 20 g/l; n° 2 : 35 g/l; n° 3 : 50 g/l; n° 4 : 65 g/l; n° 5 : 100 g/l; n° 6 : 200 g/l).

Résultats. — La courbe 1 de la figure 1 représente les résultats obtenus avec des extraits aqueux de feuilles de Citronnier à diverses concentrations. Ces extraits provoquent une croissance très nette des explantats. Leur poids en fin d'expérience peut atteindre quatre fois celui des témoins cultivés sur milieu de base. Il dépasse celui des explantats provenant d'un milieu contenant de l'acide 3-indolylacétique (AIA). Morphologiquement, on observe des excroissances irrégulières, brunâtres, à aspect verruqueux, localisées sur la partie immergée (*fig.* 2).

L'étude histologique de coupes transversales montre de nouveaux faisceaux libéro-ligneux, normalement orientés, disposés en un cercle discontinu au sein d'un parenchyme néoformé. Des nodules libéro-ligneux apparaissent de place en place dans les tissus parenchymateux primitifs.

Les courbes 1 et 2 de la figure 1 prouvent qu'une première macération aqueuse n'épuise pas l'activité mitotique du broyat foliaire. Une deuxième

macération faite dans les mêmes conditions fournit des extraits encore fortement actifs.

La mise au point d'une technique d'isolement des facteurs de croissance contenus dans les Rutacées nous a conduits à rechercher si de tels principes n'étaient pas entraînables par le benzène ou par l'éther. Un extrait benzénique de feuilles fraîches, évaporé à sec sous vide partiel, laisse un résidu qui, repris par l'eau bidistillée et ajouté au MB, ne provoque aucune prolifération des fragments de Topinambour. Au contraire, le broyat de feuilles ainsi traité convenablement séché pour éliminer toute trace de benzène, repris par l'eau, fournit un extrait dont l'activité est analogue à celle des autres extraits aqueux (comparer les courbes 1 et 3 de la figure 1).

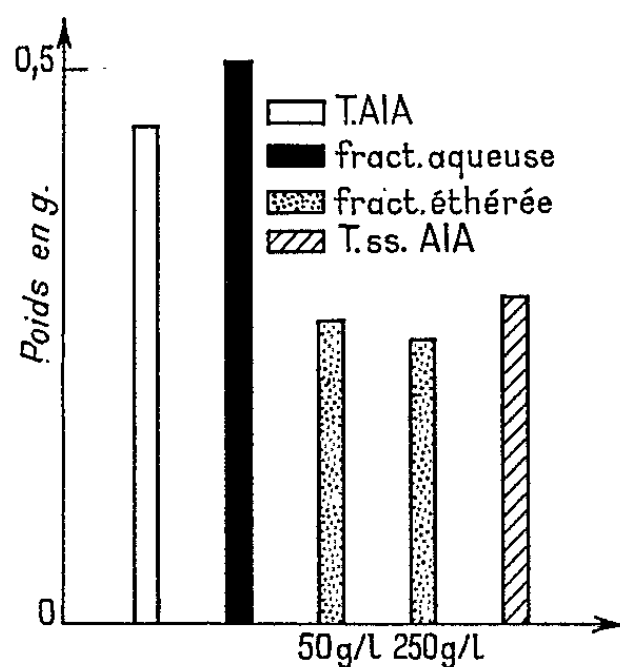


Fig. 3.

Des feuilles fraîches, broyées, mises à macérer dans l'éther éthylique donnent un liquide formé de deux couches non miscibles : l'une, éthérée surnageante, vert foncé, la plus abondante; l'autre, aqueuse, brunâtre. Ces deux couches sont évaporées séparément sous pression réduite. Leur résidu repris par l'eau est ajouté au MB. Seule la fraction aqueuse provoque la prolifération des fragments de Topinambour (*fig.* 3).

En résumé, dans les conditions expérimentales adoptées, les extraits aqueux de feuilles de Citronnier contiennent une ou plusieurs substances capables de déclencher la multiplication cellulaire de tissus d'*Helianthus tuberosus* L. cultivés *in vitro* et de provoquer leur croissance. Ces substances à activité mitotique ne sont ni dissoutes ni altérées par le benzène ou l'éther.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) R. GARESTIER et J.-C. CHÉNIEUX, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1376.
(2) R. GARESTIER, D. PASTY et M.-H. LOUVET, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1148.
(3) R. GARESTIER, J.-C. CHÉNIEUX et D. PASTY, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1477.
(4) R. GARESTIER, D. PASTY et J. PROVENSAL, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1482.
(5) R.-J. GAUTHERET, *Rev. Gén. de Botanique*, 60, 1953, p. 129.
(6) R.-J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, p. 189.
(7) MB : gélose 8 ‰, glucose 30 ‰, solution de Knop diluée de moitié, microéléments de la solution de Heller.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire et végétale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours.*)

PHYTOCHIMIE. — *Identification et dosage de quelques glycérophosphatides dans des souches normales et tumorales de Scorsonère cultivées* in vitro. Note (*) de M. **Roland Douce**, présentée par M. Roger Heim.

Les tissus normaux et tumoraux de Scorsonère cultivés *in vitro* contiennent *six* phosphatides en quantités aisément dosables, parmi lesquels il convient de signaler la présence de cardiolipide. La répartition des différents composés est approximativement la même dans les deux types de tissus.

Grâce à l'application de méthodes chromatographiques nouvelles, des progrès considérables ont été effectués durant ces dernières années dans l'étude de la composition en phosphatides des plantes supérieures [(1), (2), (3)]. Toutefois, les tissus végétaux cultivés *in vitro*, fournissant des résultats hautement reproductibles dans des conditions parfaitement contrôlables, n'ont fait jusqu'à présent, dans ce domaine, l'objet d'aucune recherche.

Aussi avons-nous, dans le cadre des travaux que nous poursuivons sur le métabolisme de cultures de tissus normaux et tumoraux cultivés *in vitro*, été conduit à étudier les glycérophosphatides de ces cultures.

Pour cela, trois types de tissus de Scorsonère, cultivés sur milieu de Heller additionné (tissu normal) ou non (tissu de crown-gall et anergié) d'acide β-indolylacétique à la concentration de 3.10^{-7}, et contenant 0,6 mCi de ^{32}P par litre de milieu, sont prélevés pendant leur phase de croissance active (4). Les colonies sont alors ébouillantées durant 5 mn, puis lyophilisées. L'extraction des phosphatides est effectuée à 20° et sous azote par le mélange chloroforme-méthanol (2 : 1). On élimine ensuite les éléments radioactifs non lipidiques par la méthode de Folch (5). Enfin, l'extrait chloroformique des lipides totaux est évaporé à sec sous azote, puis repris par le mélange alcool isoamylique-benzène (1 : 1).

5 μl de cette solution contenant 5 μg de phosphore lipidique sont alors appliqués à l'aide d'une microseringue sur papier Whatman n° 1 imprégné de gel de silice, puis chromatographiés durant 20 h en phase solvante ascendante : diisobutylcétone-acide acétique-eau (8 : 5 : 1) selon la méthode de Marinetti (6).

L'ensemble des phosphatides est alors révélé par autoradiographie (*fig.* 1*a*). Sur les mêmes chromatogrammes peuvent ensuite être effectués les premiers essais d'identification, soit par examen en lumière ultraviolette après coloration par la rhodamine 6 G, soit par pulvérisation d'une solution de ninhydrine dans le mélange acétone-lutidine qui révèle la fonction aminée de certains glycérophosphatides, soit enfin par action du réactif phosphomolybdique qui permet de déceler la choline.

Cependant, l'identification définitive des différents phosphatides ne peut être réalisée qu'après chromatographie simultanée des différents

composants avec des témoins et, d'autre part, par identification des esters phosphorés obtenus par désacylation ménagée selon la méthode de Benson ([4]) modifiée. Dans ce dernier cas, les esters phosphorés sont identifiés d'après leur R_f après avoir été soumis à la chromatographie bidimentionnelle (*fig.* 1 *b*) en phase solvante ascendante : phénol-eau (100 : 38), méthanol-acide formique-eau (80 : 13 : 7).

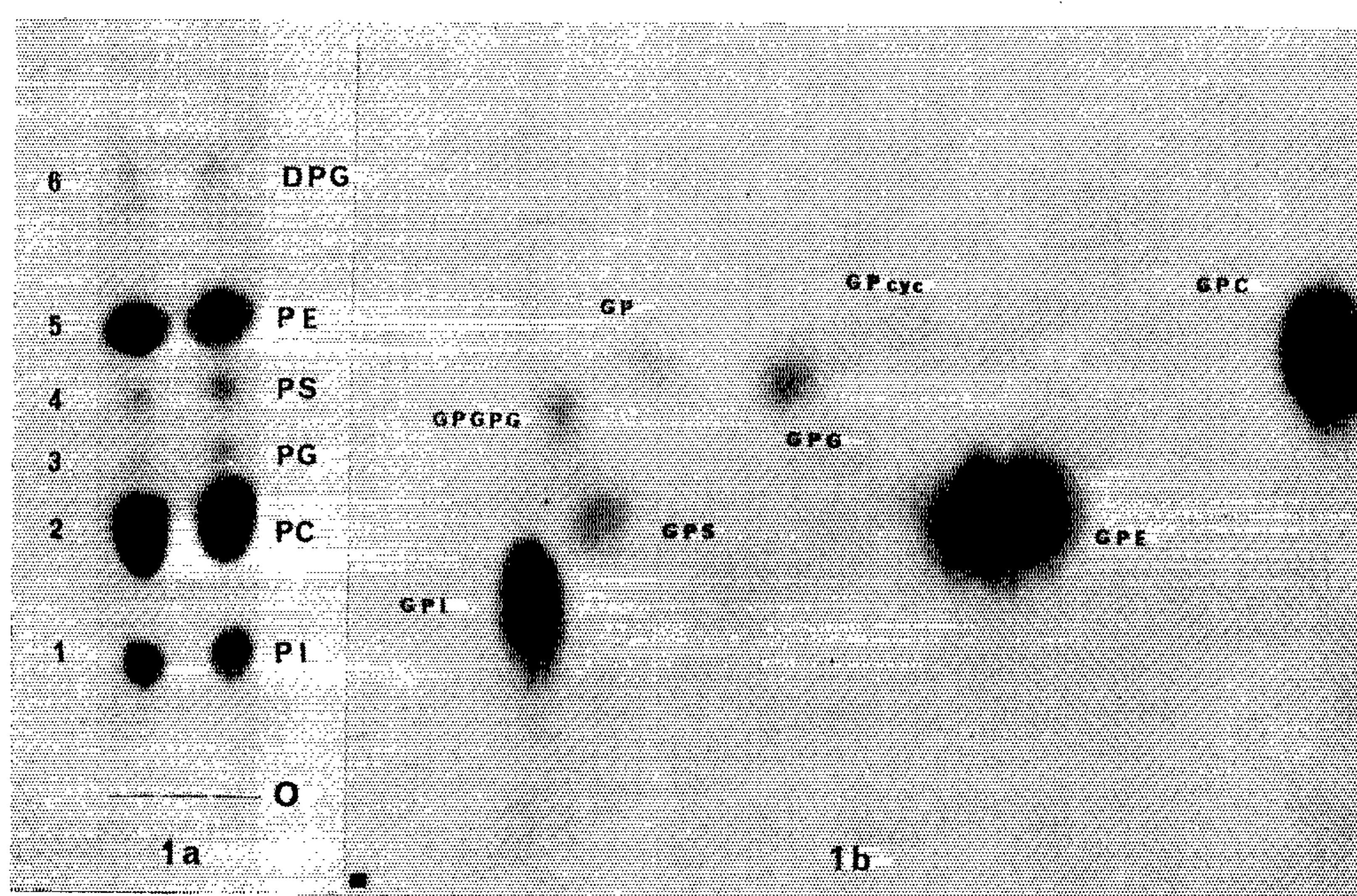


Fig. 1 *a*. — Séparation des phosphatides de la souche anergiée de Scorsonère sur papier imprégné de gel de silice selon la méthode de Marinetti. PI, phosphatidylinositol; PC, phosphatidylcholine; PG, phosphatidylglycérol; PS, phosphatidylsérine; PE, phosphatidyléthanolamine; DPG, cardiolipide; O, origine.

Fig. 1 *b*. — Séparation des produits de désacylation des phosphatides du crown-gall de Scorsonère sur papier Whatman n° 2. Solvants utilisés : axe des X phénol-eau; axe des Y méthanol-acide formique-eau. GPI : glycérylphosphorylinositol, produit d'hydrolyse du phosphatidylinositol; GPC : glycérylphosphorylcholine, produit d'hydrolyse de la phosphatidylcholine; GPG : glycérylphosphorylglycérol, produit d'hydrolyse du phosphatidylglycérol; GPS : glycérylphosphorylsérine, produit d'hydrolyse de la phosphatidylsérine; GPE : glycérylphosphoryléthanolamine, produit d'hydrolyse de la phosphatidyléthanolamine; GPGPG : 1 : 3-diglycérylphosphorylglycérol, produit d'hydrolyse du cardiolipide; GP et GPcyc. : produits d'hydrolyse du phosphatidylinositol et de la phosphatidylcholine.

D'autre part, nous avons tenté de savoir les parts respectives occupées dans la fraction phosphatidique totale par chacun des phosphatides ainsi isolés. L'évaluation des teneurs a été réalisée, soit par la mesure de la radioactivité de chacune des taches séparées après marquage total, obtenu, selon les tissus, après 3 à 5 jours de contact avec les milieux contenant le ^{32}P, soit par dosage chimique du phosphore après élution des différents

composés présents sur le chromatogramme. Les deux techniques ont donné des résultats remarquablement concordants.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I dont l'examen conduit aux conclusions suivantes :

TABLEAU I.

Identification et dosage des glycérophosphatides dans les souches normales et tumorales (souche de crown-gall et souche anergiée) de Scorsonère cultivées in vitro.

N° des taches (*fig.* 1 *a*).	Coloration rhodamine 6 G.	% Phosphore. Normale.	Crown-gall.	Anergie.	Produits de désacylation. R_f phénol-eau.	Identifié comme	Identification des phosphatides.
1.....	Bleu	16,4	15,1	13,9	0,12 0,26	GPI α GP	Phosphatidyl inositol
2.....	Rose	50,3	47,5	45,3	0,89 0,49	GPC GPcyc	Phosphatidyl choline
3.....	Bleu	4,3	5,0	3,5	0,40	GPG	Phosphatidyl glycérol
4.....	»	2,0	3,4	4,7	0,23	GPS	Phosphatidyl sérine
5.....	Rose	23,0	28,0	29,1	0,59	GPE	Phosphatidyl éthanolamine
6.....	Bleu	2,0	2,0	3,0	0,15 0,26	GPGPG α GP (traces)	Cardiolipide Acide phosphatidique

1° Les différents types de tissus de Scorsonère contiennent tous six phosphatides différents, présents en quantités aisément mesurables. A côté de ceux-ci, on observe également des traces d'acide phosphatidique, qui migre légèrement en avant du diphosphatidylglycérol.

2° Il existe dans les tissus de Scorsonère cultivés *in vitro* un glycérophosphatide dont la présence n'a encore été signalée que rarement dans le matériel végétal. C'est le diphosphatidylglycérol ou cardiolipide, rencontré pour la première fois chez certaines Algues (*Chlorella* et *Scenedesmus*) et dans le Blé par Benson (7), mais non signalé par Kates (2) chez le Haricot grimpant, ni par Nichols (3) chez la Laitue et le Chou. Nous avons en outre confirmé la présence de ce glycérophosphatide en le faisant réagir avec l'acide acétique chaud selon la méthode de Faure (8) modifiée qui rompt la molécule en certains points sans toucher à la liaison ester des acides gras. De plus, après hydrolyse alcaline ménagée, il donne un ester phosphoré qui se caractérise en chromatographie sur papier par les R_f suivants : 0,15 dans le mélange phénol-eau; 0,53 dans le mélange méthanol-acide formique-eau et 0,09 dans le mélange butanol-acide propionique-eau.

3° D'une manière générale, les teneurs en différents phosphatides du tissu normal et des deux tissus tumoraux sont très voisines les unes des

autres. Notons cependant que les tissus de crown-gall et anergié contiennent légèrement plus de phosphatides ninhydrine positifs que les tissus normaux.

Ces diverses observations montrent que la transformation tumorale induite par des causes diverses n'a que de faibles répercussions sur le métabolisme phospholipidique des tissus.

D'autre part, les tissus cultivés *in vitro*, non chlorophylliens, présentent une composition très différente de celles des tissus des feuilles qui sont caractérisés par une forte teneur en phosphatidylglycérol et une faible teneur en phosphatidyléthanolamine [(1), (9)], mais, qu'en revanche, cette composition se rapproche de celle observée dans les tissus des animaux (10).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) A. A. Benson et B. Maruo, *Biochim. Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 189-195.
(2) M. Kates, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 315-328.
(3) B. W. Nichols, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 417-422.
(4) R. Douce, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3458-3460.
(5) J. Folch, M. Lees et G. H. Sloane Stanley, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 497-509.
(6) G. V. Marinetti, J. Erbland et J. Kochen, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 837-844.
(7) A. A. Benson et E. H. Strickland, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 328-333.
(8) M. J. Coulon-Morelec, M. Faure et J. Maréchal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 867-876.
(9) J. F. G. M. Wintermans, *Biochim. Biophys. Acta*, 44, 1960, p. 49-54.
(10) B. Maruo et A. A. Benson, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 270.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV,*
12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

AGRONOMIE. — *Sur la quantité optimale de manganèse utilisé comme engrais complémentaire pour le Maïs.* Note de MM. **Didier Bertrand, André de Wolf** et **Paul Chautard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La dose optimale de manganèse pour le Maïs mis sous forme soluble est de l'ordre de 11 kg/ha, y compris les quantités de cet oligoélément extraites du sol par le Maïs. Dans l'expérience relatée ici l'augmentation de rendement est de 196 %. L'excès de manganèse diminue le rendement.

Gabriel Bertrand après avoir exposé ses résultats sur le rôle physiologique, si important du manganèse, proposa en 1903 au Congrès de Chimie de Berlin l'étude et l'application en agriculture des éléments catalytiques, comme engrais complémentaire. Les premiers essais très démonstratifs dans des conditions remarquables de précision furent effectués, sur de l'avoine, en 1905, par ce savant, en collaboration avec Thomassin ([1]). Depuis de nombreux essais furent entrepris ([2]) avec des succès extrêmement variés dont l'explication resta longtemps un mystère. En fait on ignora, et semble ignorer encore, la loi de l'optimum de concentration nutritive [([3]), ([4])]. Ne se préoccupant pas des quantités de manganèse solubles du sol, par une addition trop forte de sels de manganèse, on se trouvait facilement au-delà de l'optimum de concentration nutritive et de ce fait les rendements pouvaient être très inférieurs à ceux des parcelles témoins, ou bien l'on mettait les sels de manganèse avec de la chaux ou un excès de phosphates transformant ainsi les sels solubles de manganèse en sels insolubles et de ce fait inutilisables. On crut ainsi, à tort, à une inutilité de l'emploi pratique de cet oligoélément. En outre, on ne se préoccupait pas de la qualité de la récolte, or on sait actuellement que le manganèse intervient dans la constitution de métalloenzymes des cycles des oses et dans la synthèse protéinique. De ce fait, on peut penser que le manganèse doit intervenir non seulement sur le rendement des récoltes, mais aussi sur leur qualité. Or actuellement où l'emploi du manganèse comme engrais complémentaire reste encore désordonné on ignore totalement les quantités optimales à mettre. C'est pour essayer de fixer cette valeur ou tout au moins son ordre de grandeur que nous avons entrepris cette étude, en commençant par une plante dont les rendements sont très variables sans qu'on en connaisse encore bien la cause : le Maïs.

L'essai a été conduit dans la Nièvre (commune de Saint-Révérien) et l'analyse préalable du sol a conduit aux résultats suivants (prise moyenne entre 0 et 20 cm), pH aqueux 5,7; colloïdes argileux, 10,5 %; limons, 7,70 %; sables totaux, 78,9 %; matières humiques, 1,33 g/kg; azote total, 1,08 g/kg; calcaire total, zéro; soufre total, 0,708 g/kg et en milligrammes par kilogramme, extractibles par l'acétate d'ammonium à pH 7 : phosphore, 52,5; potassium, 108; calcium, 1000; magné-

sium, 19,0; bore, 0,38; zinc, 4,65; manganèse, 0,26; molybdène, 0,13; cuivre, 2,84. Le manganèse extractible par l'acide acétique à 1 %, 10,9; et à une profondeur de 50 cm le pH est de 4,5, le manganèse extractible par l'acétate, 1,75 mg et celui par l'acide acétique, 22,8 mg. Dans ces conditions il a été mis comme engrais par hectare : 240 kg d'amino-nitrate 33, 800 kg de superphosphates, 100 kg de chlorure de potassium et 10 kg de nitrate de magnésium, 5 kg de borate de sodium, pour tenir compte du faible taux de magnésium et de bore du sol. Ces quantités correspondaient à des essais antérieurs faits avec du blé et quoiqu'il n'y ait pas eu de manifestations de déficience, se sont en fait révélées un peu faibles. Le maïs était la variété hybride I. N. R. A. 258 déjà utilisé par l'un de nous ([5]) pour montrer l'intérêt du molybdène, oligoélément qui n'a pas été ajouté ici, le sol étant suffisamment riche pour le Maïs. En dehors du restant du champ servant de témoin général et qui n'avait pas reçu de magnésium ni de bore, il a été fait cinq lots de 30 m² avec des doses croissantes de manganèse mis sous forme de nitrate en solution, comprenant chacun 124 pieds correspondant à la densité de semis du champ total soit 41 000 pieds par hectare. Maïs semé le 22 mai, récolté le 16 octobre. Sécheresse accentuée, ayant obligé à l'arrosage. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

	N° des lots.					
	A(*).	I.	II.	III.	IV.	V.
Manganèse (kg/ha)	0	0	1	2	4	8
Épis frais par hectare (q)	61	72	85	96	100	91
Épis sec à 105° par hectare (q)	18,5	28	37,5	45,5	54,4	48
Amidon % sec dans les graines	49,5	62,5	–	–	52,5	–

(*) Lot sans magnésium.

Les résultats sont très spectaculaires surtout en ce qui concerne les poids secs, le manganèse ayant une influence très nette sur le pourcentage en matière sèche. L'utilisation de ces nombres pour déterminer la courbe de rendement ([4]) $y = y_m e^{-\lambda(x+\alpha-a)}(x+\alpha/a)^{\lambda a}$ donne $\alpha = 6$ (soit en kilogrammes la quantité de manganèse extraite du sol), $a = 10{,}78$, $\lambda = 0{,}43933$, soit ici x_m (dose optimale de manganèse en kilogrammes) $= a - \alpha = 4{,}78$ et y_m (rendement optimal en quintaux par hectare) $= 55{,}1$ très voisin du rendement réalisé dans le lot IV : 54,4 ([5]). L'optimum est très net. Si en outre, pour le taux d'amidon nous avons retrouvé avec le magnésium, un résultat analogue à celui obtenu pour la pomme de terre ([7]) ou pour la carotte avec les sucres ([8]) c'est-à-dire que le taux passe par un optimum pour une teneur optimale en magnésium, le manganèse ici rétablit l'équilibre entre les dérivés osidiques et protéiniques en favorisant la synthèse de ces derniers. Et l'on peut signaler qu'en dehors de l'aspect de maturité plus précoce des épis des lots IV et V par rapport aux lots A et I, des sangliers qui sont passés dans le champ et des sangliers d'élevage auxquels ont été offert des épis des lots, ont préféré les épis des lots IV et V.

En conclusion : Les sels de manganèse utilisés correctement comme engrais complémentaires présentent un intérêt évident pour le Maïs, puisque ici la récolte optimale correspond à 1,96 fois la récolte en poids sec des témoins et 2,98 fois celle du reste du champ où le magnésium avait été omis. Mais l'excès est nuisible et se marque déjà ici avec 8 kg seulement de manganèse ajouté par hectare. L'optimum de manganèse va de pair avec la qualité nutritive.

(1) G. BERTRAND, *Bull. Sc. Pharm.*, 13, 1906, p. 10.
(2) *Voir* en particulier pour bibliographie ancienne : G. BERTRAND, *Bull. As. chim. Sucreries et Distilleries de France et Colonies*, 1912, p. 681 et D. OLARU, *Thèse*, Paris, 1920.
(3) G. BERTRAND, *Z. Angew Chem.*, 44, 1931, p. 917.
(4) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2810.
(5) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 698.
(6) Les écarts des points expérimentaux par rapport à la courbe sont inférieurs à 1 % sauf pour le lot V où il est de 4 %. Mais pour ce lot en raison des dégâts provoqués par les corneilles et des sangliers il ne restait que 18 pieds.
(7) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *C. R. Acad. Agr. Fr.* (sous presse).
(8) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *C. R. Acad. Agr. Fr.*, 1963, p. 1210.

(*Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Microscopie électronique des cellules interstitielles de l'intestin chez* Glossodoris valenciennesi *Cantraine* (*Gastéropode Opisthobranche*). Note (*) de MM. **Max Pavans de Ceccatty** et **Ghislain Nicaise**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis le début du siècle, la controverse entre les partisans de la théorie du neurone et les « réticularistes » s'est surtout développée à partir de descriptions des plexus terminaux du système nerveux de la vie végétative. En particulier, l'image d'un fin réseau de fibres anastomotiques, donnée par certains auteurs tels que Stohr ([1]) chez les Vertébrés et Stefanelli ([2]) chez la Limace, est contestée par d'autres qui, avec Abraham ([3]), la considèrent comme étrangère aux structures nerveuses périphériques.

Nous avons récemment décrit chez *Glossodoris* ([4]) un réseau du même type, formé de fibres à nodosités, et nous énoncions alors l'hypothèse d'une nature nerveuse de cette trame, en raison de ses rapports avec le plexus végétatif. Nos recherches actuelles, effectuées surtout à l'aide de la microscopie électronique, montrent que la plus grande partie sinon la totalité du *réticulum* est en fait constituée par les expansions très ramifiées de « cellules interstitielles », catégorie cellulaire originale évoquant par plusieurs aspects les cellules interstitielles de Cajal étudiées par Taxi [([5]), ([6])].

Chez *Glossodoris*, ces éléments et leurs prolongements sont caractérisés par la présence constante, dans leur cytoplasme, de gros granules sombres de forme ovoïde ou subcirculaire mesurant de 2 000 à 6 000 Å. Bien que la coloration de ces masses soit homogène, il est parfois possible de distinguer leur membrane limitante qui n'est cependant pas soulignée par un espace clair sur son bord interne. Par leur taille et leur morphologie ces inclusions sont donc nettement distinctes des granules nerveux. En effet, les neurites abritent aussi régulièrement des grains aréolés, de 800 à 1200 Å de diamètre et qui, d'abord décrits dans les régions neurosécrétrices du système central des Vertébrés, ont été trouvés ensuite dans de nombreux autres territoires nerveux, et en singulière abondance chez divers Gastéropodes par Gerschenfeld ([7]) et Schlote ([8]).

Les cellules interstitielles, comme leurs expansions (ou « fibres »), sont donc aisément décelables sur coupes et se remarquent de façon constante dans toute la paroi musculaire de l'intestin.

Si de très nombreuses « fibres interstitielles » s'étendent souvent libres de tout contact avec une autre catégories cellulaire (*fig.* 2), certaines d'entre elles s'associent néanmoins régulièrement aux ramifications nerveuses fines (*fig.* 4). Effectivement, les terminaisons ultimes du plexus nerveux, à granules aréolés, semblent toujours accolées à des « fibres interstitielles », notamment à proximité des contacts neuromusculaires (*fig.* 6). Ce rôle lemnoblastique des prolongements interstitiels est, de la même manière, parfois joué par les corps cellulaires eux-mêmes (*fig.* 3 et 5). Néanmoins,

on ne peut assimiler ces éléments aux cellules de Schwann qui existent par ailleurs et se révèlent toujours présentes autour des neurites lorsque ces derniers sont groupés en travées d'une certaine importance (*fig.* 7 et 8). Et si les corps des cellules interstitielles ne sont jamais situés à l'intérieur de ces nerfs, les « fibres interstitielles » peuvent cependant y être décelées à la périphérie des travées, contre le périnèvre ou même en inclusion dans le collagène engainant.

En conclusion, il apparaît que les cellules interstitielles observées dans l'intestin de *Glossodoris* ne s'identifient pas aux fibroblastes, nettement différenciés, ni aux neurones, ni aux cellules de Schwann; ce qui n'exclut pas qu'elles puissent remplir certaines fonctions de l'une de ces catégories cellulaires ou même des trois [Bencosme (9)]. La morphologie des inclusions granulaires permet de comparer ces cellules interstitielles aux *Gliazellen* de Schlote (8), mais le terme de glie, pris dans son acceptation habituelle, semble ici ne pas pouvoir convenir. Enfin, ces éléments forment l'essentiel du fin réseau de fibres à nodosités : réseau qui n'est peut-être pas syncytial (rien ne permet de l'affirmer) mais où les fibres issues d'une même cellule s'anastomosent fréquemment.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) *Handbuch der mikroskopischen Anatomie*, 4, Berlin, 1957.
(2) *Boll. Zool. Torino*, 5, 1934, p. 33-42.
(3) *Acta Biol. Szeged*, 2, 1956, p. 111-135.
(4) *Actes* 89e *Congrès nat. Soc. Sav.*, Lyon, 1964.
(5) *Arch. Anat. Micr.*, 41, 1952, p. 281-304.
(6) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 1, 1959, p. 571-593.
(7) *Electron Microscopy*, 2, New York, 1962.
(8) *Z. Zellforsch.*, 60, 1963, p. 325-347.
(9) *Lab. Invest. U. S. A.*, 8, 1959, p. 629-646.

(Laboratoire de Zoologie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.)

Explication des Figures.

Les clichés nos 2 à 8 ont été obtenus avec les microscopes électroniques « O. P. L. type MEU » et « JEM-6 C » sur des coupes pratiquées avec l'ultramicrotome « Leitz ». Les tissus furent fixés au tétroxyde d'osmium (tamponné selon la technique de Millonig) et colorés au permanganate de potassium.

Fig. 1. — Microscopie photonique. Bielschowsky. Cellule interstitielle donnant naissance à des fibres très ramifiées qui portent des nodosités. Contact neuro-interstitiel (flèche). (G × 1260.)

Fig. 2. — Cellule interstitielle de laquelle part une fibre chargée de gros granules. Pas de contact avec d'autres types cellulaires. (G × 13 500.)

Fig. 3. — Cellule interstitielle dont le corps cellulaire et le prolongement enveloppent un neurite (flèches) et d'où naît ainsi une fibre mixte portant une nodosité. (G × 9 900).

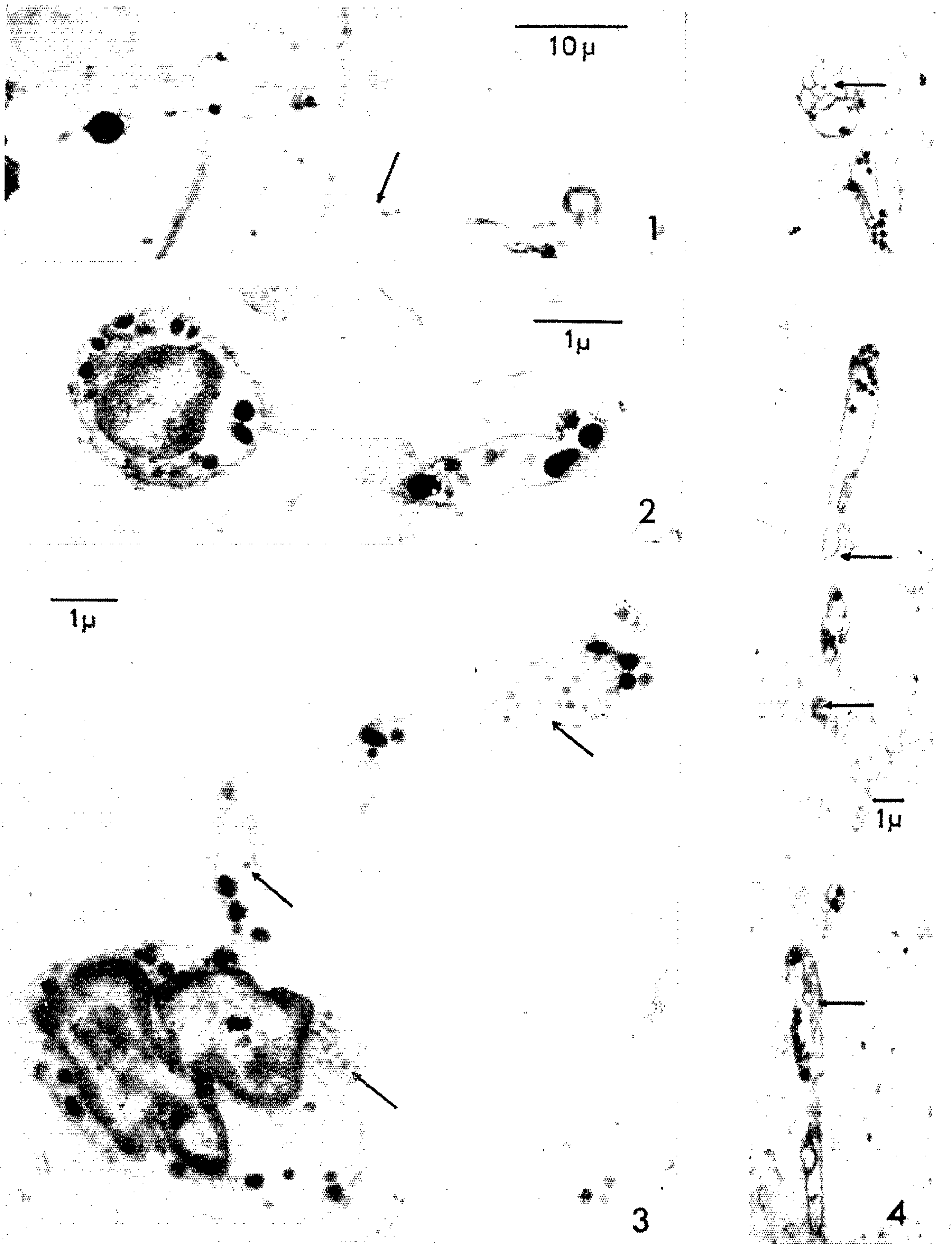
Fig. 4. — Trajet d'une fibre mixte formée par l'accolement d'éléments nerveux (flèches) et interstitiels. (G × 4 500.)

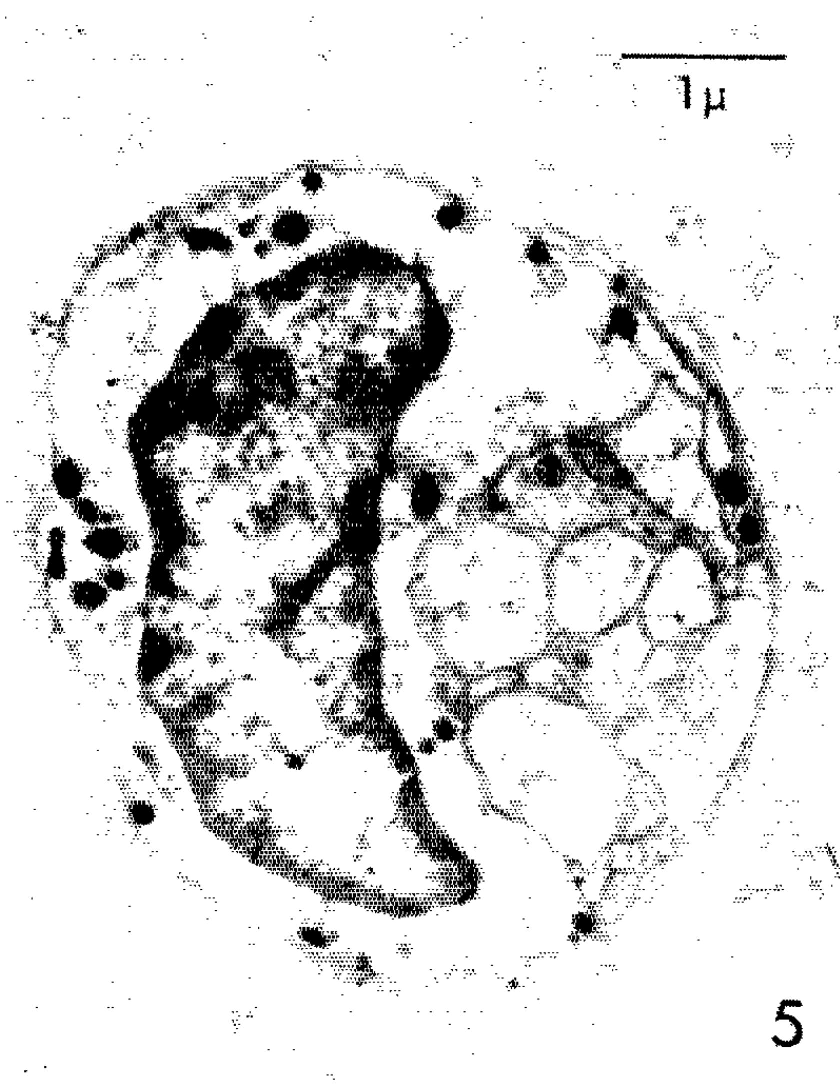
Fig. 5. — Cellule interstitielle enveloppant plusieurs neurites, (G × 13 500.)

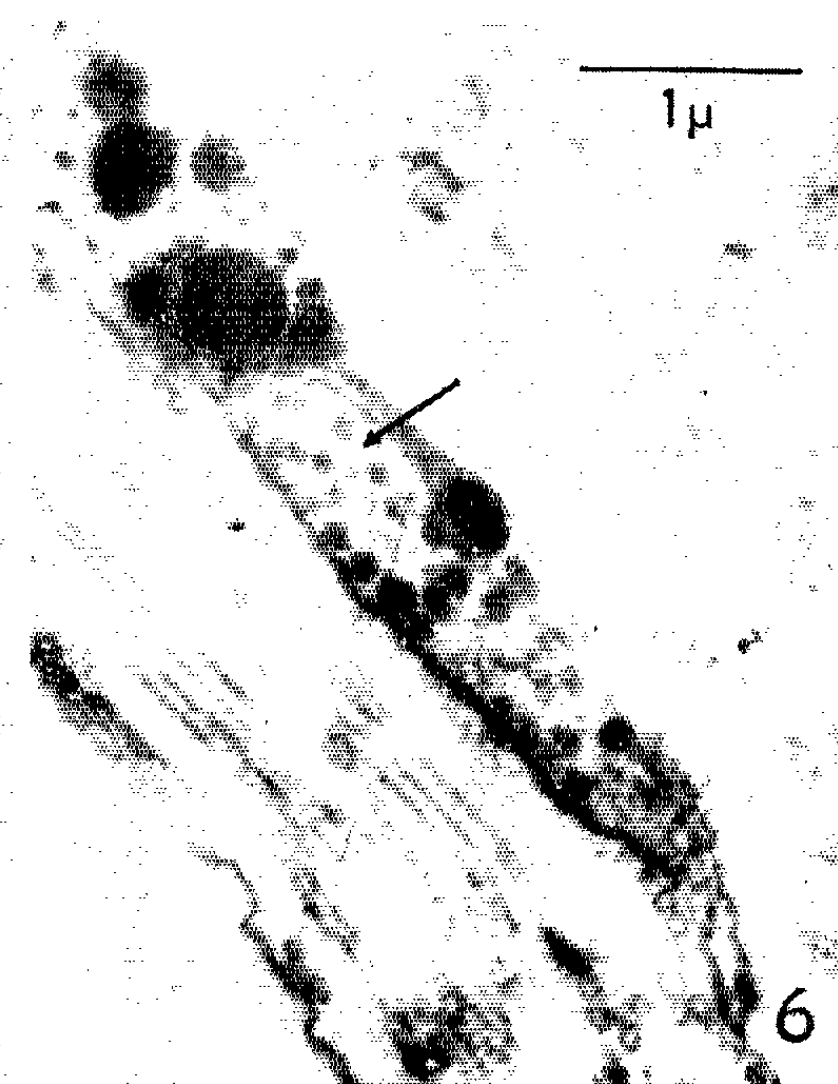
Fig. 6. — Zone de contact neuromusculaire. Le neurite (flèche) est accompagné d'une fibre interstitielle. (G × 18 000.)

Fig. 7. — Cellule de Schwann enveloppant de nombreux neurites. Contre la cellule de Schwann est appliquée une cellule interstitielle (flèche). (G × 9 900.)

Fig. 8. — Nerf engainé de collagène avec cellule de Schwann. A l'extérieur, section d'une fibre interstitielle (flèche). (G × 9 000.)


10 µ
1
1µ
2
1µ
1µ
3
4


1µ
5


1µ
6


1µ
7


1µ
8

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la différenciation sexuelle des tubercules génitaux de l'embryon de Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*) *en greffe allantoïdienne*. Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'étude de l'évolution des tubercules génitaux de l'embryon de Lézard vivipare en greffe allantoïdienne apporte des renseignements significatifs sur le mécanisme de l'organogenèse de ces ébauches. Les tubercules génitaux sont indifférenciés jusqu'au stade 32-33 du développement embryonnaire, puis déterminés à partir de ce stade par une sécrétion hormonale, probablement, chez les femelles génétiques, par une hormone œstrogène. L'allure que peut prendre la régression des tubercules génitaux chez les femelles pourrait dépendre du stade où intervient cette détermination qui paraît sujet à certaines variations individuelles. Le rôle éventuel d'une hormone mâle dans les phases ultérieures de l'édification des pénis n'a pu être encore élucidé. Cette méthode d'analyse est utilisée, semble-t-il, pour la première fois chez un Reptile.

Les organes copulateurs du Lézard vivipare mâle s'édifient à partir de deux tubercules génitaux qui apparaissent pendant la vie embryonnaire chez tous les individus mais régressent chez les embryons femelles pour ne se développer que chez les mâles [(1), (2)]. Cette différenciation suit de près celle des glandes génitales et pourrait être sous le contrôle d'hormones sexuelles embryonnaires élaborées par les gonades, comme cela fut démontré, chez les Oiseaux par Ém. Wolff (3) et chez les Mammifères par plusieurs auteurs dont Jost (4) et Raynaud (5). Une expérimentation destinée à étudier les effets de différentes hormones de synthèse sur ces organes (6) a apporté des arguments dans ce sens et permis de proposer le schéma suivant : le développement des tubercules génitaux serait anhormonal jusqu'au stade 33 de Dufaure et Hubert (7), puis une hormone femelle serait sécrétée et provoquerait la régression des tubercules du sexe correspondant. Cette expérimentation ne permet pas de déterminer si l'édification des pénis du mâle requiert, tout au moins pendant la période embryonnaire, l'intervention d'une hormone mâle; en outre, elle ne saurait constituer une démonstration du rôle des hormones embryonnaires dans cette organogenèse. Nous avons abordé ces problèmes par la méthode des greffes.

Technique. — Le greffon est constitué par les ébauches des tubercules génitaux et la région cloacale environnante. Il est appliqué contre l'allantoïde d'un embryon-hôte avant que cette annexe soit complètement développée, selon le principe déjà mis en application par Wolff et Lutz chez l'embryon de Poulet (8). La technique complète sera exposée autre part, mais précisons immédiatement que le pourcentage de réussite est élevé. Les hôtes d'une part, les greffons d'autre part (et dans certains cas les deux) d'une série expérimentale proviennent de mêmes portées maternelles afin que les embryons soient à un stade identique pour donner des résultats comparables. Nous devons rappeler que le tubercule de type

mâle est caractérisé par sa forte taille et la forme bilobée de son extrémité, mais qu'il existe deux types femelles ([2]) : des tubercules unilobés de petite taille et des tubercules bilobés (comme ceux du mâle) d'une taille intermédiaire mais nettement inférieure à celle d'un organe mâle. Aussi dans les cas douteux, tous les tubercules d'une série expérimentale sont comparés, sur des dessins exécutés à la chambre claire, avant de décider de leur classification et les tubercules bilobés de taille intermédiaire sont rangés dans un type dit « hermaphrodite » qui entend ne pas préjuger de leur signification exacte qui devra être discutée : type femelle bilobée naturel ou tubercule ayant subi une action hormonale de la part de l'hôte. Un contrôle histologique de tous les greffons a été effectué. Nous avons eu de même recours aux méthodes histologiques pour préciser l'orientation sexuelle des hôtes lorsqu'ils étaient trop jeunes au moment de la fixation.

Résultats. — *Premier groupe d'expériences : Association de greffons et hôtes de même âge.* — Les tubercules génitaux s'édifient même si les greffons sont prélevés très précocement, soit au moment de leur apparition (stade 31), soit avant (stade 30) et leur différenciation sexuelle s'effectue dans le sens mâle ou dans le sens femelle comme chez des individus normaux. Dans les greffes réalisées jusqu'au stade 31-32 les tubercules génitaux du transplant sont toujours du même type sexuel que ceux de l'hôte (20 cas dont 10 femelles et 10 mâles). Les caractères sont bien nets, aucun type « hermaphrodite » n'a été trouvé. Dans une série expérimentale réalisée au stade 32-33 nous trouvons pour cinq cas, trois tubercules de même type que ceux de l'hôte, mais un tubercule de type différent et un tubercule de type « hermaphrodite ». Jusqu'au stade 32-33 les tubercules paraissent indifférenciés et réceptifs à des influences externes (en provenance de l'hôte dans le cas de nos expériences), alors qu'à partir de ce moment ils seraient déterminés. Pour vérifier ce dernier point un deuxième type de greffe a été réalisé.

Deuxième groupe d'expériences : Association de greffons et hôtes d'âge différent. — Du stade 32-33 au stade 34 les greffons ont été transplantés sur des individus plus jeunes. Dans chacune des trois séries mises en expérience les différents types sexuels se sont réalisés et ceci indépendamment semble-t-il du sexe de l'hôte, car ses gonades peuvent être indifférenciées au moment de la fixation ou, ce qui est encore plus démonstratif, virer dans certains cas vers le sexe opposé. Ce résultat est très net dans une série, moins évident dans les deux autres par suite de la présence de tubercules de type « hermaphrodite ». A partir des stades 32-33 l'évolution des tubercules génitaux est donc déterminée, leur morphogenèse peut se poursuivre de façon autonome.

Discussion. — La présence de gonades dans certains greffons peut-elle entacher la validité de ces résultats ? Dans un cas des gonades mâles se sont développées dans un greffon associé à un hôte de sexe femelle; nous

avons observé que la différenciation des testicules avait été perturbée et que les tubercules génitaux du greffon n'évoluaient pas dans le sens mâle mais dans le sens femelle comme ceux de l'hôte. Non seulement la présente de gonade dans le greffon est sans influence sur ce résultat mais en outre ce cas nous apporte la preuve, si l'on considère que les nombres que nous avançons sont statistiquement insuffisants pour être démonstratifs, qu'hôte et transplant de sexe différent ont bien été associés. Dans trois cas des ovaires se sont développés, mais les hôtes étaient également de sexe femelle : ces associations probablement réalisées entre individus de même sexe génétique sont sans intérêt. Nous tenons donc ces résultats pour significatifs. Ils nous montrent que jusqu'à un certain stade (stade 32-33) l'orientation sexuelle des tubercules génitaux n'est pas fixée alors qu'elle l'est au-delà. Cette détermination est due à un facteur de nature très probablement hormonale (transmissible par voie vasculaire dans le cas de nos expériences où greffon et hôte sont éloignés l'un de l'autre).

Est-ce une hormone femelle qui détermine la régression des tubercules du sexe correspondant tandis que les tubercules mâles (de type neutre) continuent à se développer selon un mode anhormonal (comme chez les Oiseaux), ou bien l'édification des pénis est-elle sous le contrôle de sécrétions androgènes (comme chez les Mammifères) les tubercules femelles régressant alors faute de stimulation, ou bien encore les deux hormones agissent-elles en même temps mais en sens opposé, l'une inhibant, l'autre stimulant ? Les effets observés après administration d'hormones de synthèse nous ont conduit à assimiler le cas du Lézard vivipare à celui des Oiseaux. Une hormone femelle serait reponsable de la différenciation des tubercules alors que le sexe mâle représenterait le type neutre tel qu'il a été défini par Ét. Wolff et Ém. Wolff chez les Oiseaux ([9]). Dans cette hypothèse l'existence de tubercules bilobés chez certaines femelles pourrait s'expliquer ainsi : l'œstrogène provoque une atrophie rapide de l'organe, sans morphogenèse, à condition qu'il ait agi à un stade précis atteint par l'ébauche (stade critique mis en évidence dans les expériences d'injections d'hormones synthétiques); mais, s'il agit plus tard, une morphogenèse androïde peut s'amorcer et sera d'autant plus importante que la sécrétion tardera à se produire. Autrement dit, suivant qu'il y a concordance ou décalage entre le stade critique de l'effecteur (tubercule génital) et le stade où les gonades fonctionnent, la différenciation est parfaite ou imparfaite ([10]). Ces nouvelles expériences paraissent plaider dans ce sens. D'une part, dans le cas où testicules et ovaires se sont développés dans la même association greffon-hôte, c'est l'hormone femelle qui paraît avoir imposé son effet morphogène. D'autre part, lorsque le greffon est prélevé à l'époque approximative de sa détermination, on voit se développer un nombre important de tubercules « hermaphrodites » (cinq cas pour trois femelles à tubercules unilobés et huit mâles normaux dans le deuxième groupe

d'expériences). D'après le *sex ratio* les greffons à tubercules « hermaphrodites » proviennent probablement de femelles génétiques et l'influence possible de l'hôte doit pouvoir être éliminée dans quatre cas au moins (gonades très jeunes, indifférenciées dans deux cas, virant vers le sexe femelle dans les deux autres). Il est possible que chez ces individus les greffons aient été prélevés trop tôt pour être complètement déterminés par l'hormone femelle. Un autre argument est apporté par des expériences de castration partielle ([11]). Une série de trois individus provenant d'une même portée, opérés en même temps et ayant atteint le même stade comprend deux femelles et un mâle : les tubercules ont régressé chez l'une des femelles alors que chez l'autre ils ont exactement la taille et la forme de ceux du mâle. Les ovaires de la femelle à petits tubercules sont parfaitement différenciés (cortex épais, nombreuses images de début de méïose) alors que chez la femelle à tubercules de type mâle ils sont nettement hypodéveloppés et retardés (cortex mince, très rares gonocytes en prophase de méïose). Il semble qu'il y ait une correspondance entre un hypofonctionnement de l'ovaire et un développement des tubercules dans le sens mâle. Il ne s'agit pas là de preuves suffisantes, mais d'un faisceau de faits qui viennent renforcer notre hypothèse. Dans cette perspective l'hormone mâle ne paraît pas agir dans la détermination de l'orientation sexuelle des tubercules, mais peut-être intervient-elle dans la croissance ultérieure des pénis. La castration totale effectuée précocement devra apporter une réponse définitive.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) J.-P. Dufaure, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 69.

(2) J.-P. Dufaure, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3036.

(3) Ém. Wolff, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 84, 1950, p. 119.

(4) A. Jost, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 39, 1950, p. 577.

(5) A. Raynaud, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 39, 1950, p. 518.

(6) J.-P. Dufaure, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 521.

(7) J.-P. Dufaure et J. Hubert, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309.

(8) Ét. Wolff et H. Lutz, *C. R. Soc. Biol.*, 132, 1939, p. 117.

(9) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 529.

(10) Cette notion permettrait d'expliquer le cas des organes copulateurs embryonnaires de l'Orvet. A. Raynaud a, en effet, montré (*Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2721) que ces ébauches étaient tout à fait semblables chez les embryons mâles et femelles. Il est possible que chez l'Orvet il existe un décalage entre le stade critique des tubercules et la période de sécrétion ovarienne, encore plus important que chez les femelles de Lézard vivipare à tubercules bilobés.

(11) J.-P. Dufaure, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1211.

(Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Évolution de la teneur en adrénaline et noradrénaline de la surrénale fœtale du Rat.* Note (*) de M. **Abdelaziz Kamoun**, Mme **Cécile Mialhe-Voloss** et M. **Fred Stutinsky** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Au cours du développement embryonnaire, la noradrénaline de la surrénale est décelable avant l'adrénaline, puis les concentrations des deux hormones deviennent sensiblement égales et augmentent simultanément. Entre 18 jours et demi et 21 jours et demi, une baisse du taux de la corticostérone coïncide avec une augmentation du taux des catécholamines.

Poursuivant l'étude des rapports entre médullo-surrénale et cortex surrénal chez le Rat [2], nous avons récemment précisé l'évolution de la corticostérone surrénalienne au cours du développement fœtal [3] : dans cette Note, nous rapportons celle des catécholamines de la surrénale chez le fœtus et le nouveau-né.

Matériel et technique. — Nous avons utilisé les embryons et les jeunes provenant de 54 rattes de souche Wistar d'un élevage d'Eure-et-Loir [pour les détails techniques, *cf.* [3]]. L'adrénaline et la noradrénaline sont dosées suivant la technique de von Euler et coll. [4].

Résultats. — Les résultats sont rapportés dans le tableau I et la figure 1, qui montre aussi l'évolution de la corticostérone surrénalienne [3].

Discussion. — 1. *Concentration des catécholamines de la surrénale embryonnaire.* — *a.* L'apparition de la noradrénaline précède celle de l'adrénaline puisqu'on observe en moyenne 18,7 μg/g de noradrénaline à 17 jours et demi, date à laquelle l'adrénaline est pratiquement inexistante. Nous confirmons donc les observations antérieures obtenues chez le Chien (Malmejac) [6], la Brebis (Comline et Silver) [7], le Rat (Hokfelt) [8], le Lapin (Roffi) [9]. A partir de 18 jours et demi, les taux de noradrénaline augmentent progressivement pour atteindre 64,9 μg/g à la naissance et 144,4 μg/g chez le jeune de 2 jours et demi; ces valeurs sont comparables à celles qu'a obtenues Kokfelt [8]. Les pentes calculées d'après Bliss [10] sont de $b = 10,48$ ($\lambda = 0,51$) pour la période prénatale et $b = 39,7$ ($\lambda = 0,24$) pour la période postnatale. Le calcul de χ^2 montre que ces pentes diffèrent significativement [11].

b. L'adrénaline commence à être décelable chez l'embryon de 17 jours et demi; à cette date l'hormone est présente en faibles concentrations (7,8 et 12,4 μg/g) dans deux cas sur neuf. Puis, comme pour la noradrénaline le taux de l'adrénaline augmente progressivement de 18 jours et demi à 20 jours et demi. Entre 20 jours et demi et la naissance, ce taux reste constant, puis de nouveau s'élève rapidement au cours de la période postnatale pour atteindre, à 2 jours et demi, 170 μg/g de surrénale. Les pentes sont cette fois de $b = 19,7$ ($\lambda = 0,14$) et $b = 53,9$ ($\lambda = 0,13$) pour les périodes prénatales et postnatales; ces pentes sont significativement

TABLEAU I.

Variation de la quantité et de la concentration de l'adrénaline et de la noradrénaline dans la surrénale fœtale et postnatale du Rat.

Age des fœtus et des nouveau-nés.	Nombre de détermi-nations.	Poids d'une paire de surrénales (mg).	Adrénaline (µg)		Noradrénaline (µg)	
			par gramme de surrénale.	par animal.	par gramme de surrénale.	par animal.
17 j. et demi...	9	1,12	–	–	18,7	0,020
		(1,33-0,91) (*)			(28,4- 9,0)	(0,029-0,011)
18 »	9	1,78	16,5	0,028	20,6	0,036
		(1,98-1,58)	(23,5- 9,5)	(0,038-0,018)	(27,0- 14,2)	(0,047-0,025)
19 »	8	2,25	31,3	0,069	44,4	0,096
		(2,53-1,97)	(39,5- 23,1)	(0,087-0,051)	(58,8- 30,0)	(0,122-0,070)
20 »	11	3,30	56,0	0,182	44,0	0,144
		(3,57-3,03)	(67,7- 44,3)	(0,215-0,149)	(52,6- 35,4)	(0,172-0,116)
21 »	12	3,82	61,0	0,233	59,4	0,216
		(4,34-3,30)	(67,2- 54,8)	(0,273-0,193)	(71,1- 47,5)	(0,239-0,193)
Mise bas......	9	3,61	66,2	0,228	64,9	0,233
		(4,21-3,01)	(84,9- 47,5)	(0,274-0,182)	(73,9- 55,9)	(0,277-0,189)
1 j. et demi....	9	3,47	103,7	0,370	88,0	0,312
		(3,90-3,04)	(116,8- 90,6)	(0,410-0,330)	(109,9- 66,1)	(0,369-0,255)
2 »	9	3,04	170,1	0,510	144,4	0,435
		(3,50-2,58)	(209,2-131,0)	(0,594-0,426)	(177,2-111,6)	(0,526-0,344)

(*) Limites de confiance pour une probabilité de 95%.

différentes l'une de l'autre, alors que pour les périodes correspondantes, les pentes calculées pour l'adrénaline et la noradrénaline ne diffèrent pas significativement.

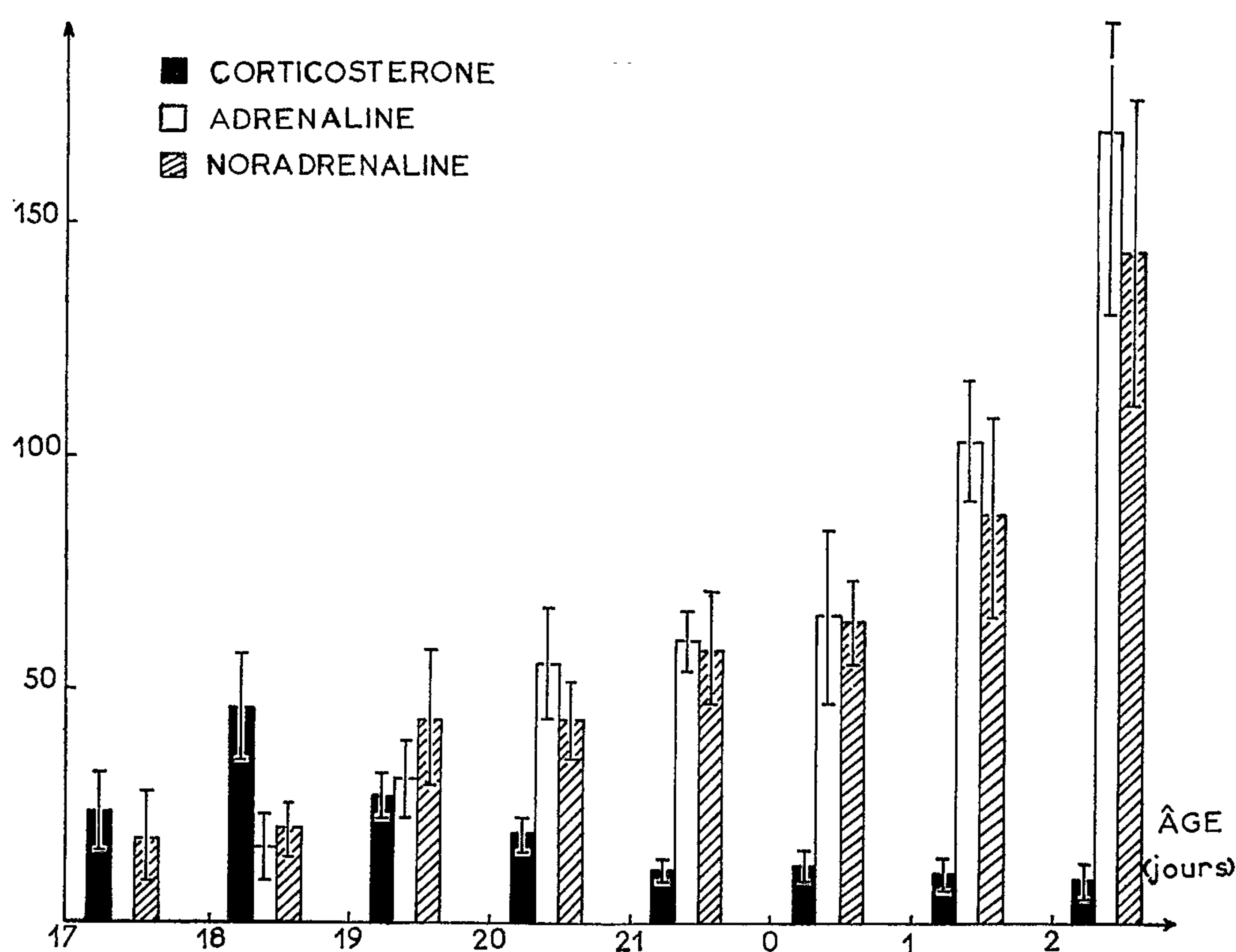
A partir de 18 jours et demi les concentrations d'adrénaline et de noradrénaline ne sont pas significativement différentes, et l'on peut admettre que, à partir de cette date il y a autant d'adrénaline que de noradrénaline. Nos conclusions diffèrent de celles de Hokfelt [8] qui, à 2 jours et demi, trouve 56 % d'adrénaline et 44 % de noradrénaline; mais les conditions expérimentales de cet auteur ne permettent pas une analyse statistique de ses résultats. Enfin, si l'on considère les quantités de catécholamines dans les deux surrénales d'un animal, on aboutit aux mêmes conclusions.

2. *Concentration des catécholamines et de la corticostérone dans la surrénale.* — Si nous comparons l'évolution du taux des catécholamines avec celle du taux de la corticostérone, étudiée dans les mêmes conditions, deux observations s'imposent :

a. Il n'y a pas de phase critique au cours du développement en ce qui concerne l'adrénaline et la noradrénaline, comme celle que l'on observe à 18 jours et demi pour la corticostérone.

b. Du 18e au 21e jour, il y a enrichissement progressif de la surrénale en catécholamines, en même temps qu'une diminution de la corticostérone. On remarque donc une baisse de la concentration de la corticostérone en

même temps qu'une augmentation de l'activité médullaire. Roffi ([13]), Marine et coll. ([14]) ont déjà signalé une corrélation de cet ordre dans d'autres conditions expérimentales. B. Koch et coll. ([2]), étudiant la surrénale greffée chez le Rat adulte, avaient observé la relation inverse : une hyperconcentration de la corticostérone en absence de médullo-surrénale.



Les résultats sont exprimés en microgrammes par gramme de surrénale avec limites de confiance pour P = 0,05 ([5]).
Le point O indique le moment de la mise bas.

En conclusion, nos expériences montrent qu'au cours du développement fœtal, la noradrénaline est décelable dans la surrénale avant l'adrénaline; les concentrations de ces deux hormones augmentent simultanément et, jusqu'à 2 jours et demi après la naissance, elles restent sensiblement égales. Chez les embryons de 18 jours et demi à 21 jours et demi, le taux des catécholamines augmente, alors que celui de la corticostérone diminue.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme M. T. Hotz (C. N. R. S.) et Mlle Lise Mengus.

([2]) B. Koch, C. Mialhe-Voloss et F. Stutinsky, *Path. Biol.*, 11, 1963, p. 296.

([3]) A. Kamoun, C. Mialhe-Voloss et F. Stutinsky, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 828.

([4]) V. Euler et I. Floding, *Acta Physiol. Scand.*, 33, supp. 188, 1955, p. 45.

([5]) L. Lison, *Statistique appliquée à la biologie expérimentale, la planification de l'expérience et l'analyse des résultats*, Gauthier-Villars, Paris, 1958, p. 23.

(6) J. MALMEJAC, G. NEVERRE et M. BLANCHI, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 151, 1957, p. 556.

(7) R. S. COMLINE et M. SILVER, *J. Physiol.*, London, 156, 1961, p. 424.

(8) B. HOKFELT, *Acta Physiol. Scand.*, 25, supp. 92, 1952, p. 134.

(9) J. ROFFI, *J. Physiol.*, Paris, 1964 (sous presse).

(10) C. BLISS, *The statistics of biossay*, Academic Press, New York, 1952.

(11) La valeur de χ^2 est donnée par la formule suivante : $\chi^2 = \Sigma C - (\Sigma B^2/\Sigma A)$, avec $(n - 1)$ degrés de liberté, où $A = 1/S^2$, $B = b/S^2$, $C = b^2/S^2$. b représente les pentes, S leurs erreurs standard, n le nombre de pentes [Randle, 1956 (12)].

(12) P. J. RANDLE, *J. Endocrin.*, 14, 1956, p. 82.

(13) J. ROFFI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 574.

(14) D. MARINE et E. J. BAUMANN, *Amer. J. Physiol.*, 144, 1945, p. 69.

(Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Induction de la spermatogenèse par la greffe bréphoplastique intracérébelleuse de l'hypophyse chez le souriceau hypophysectomisé.* Note (*) de M. **Raoul-Michel May** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Les greffons hypophysaires croissent dans le vermis, peuvent être envahis par des fibres cérébelleuses et induisent la croissance et la spermatogenèse de testicules atrophiés et aspermiques à la suite d'une hypophysectomie.

Nous avons montré [2] que la greffe bréphoplastique intraoculaire de l'hypophyse fait réapparaître, chez des Rats hypophysectomisés deux mois auparavant, des testicules normalement constitués.

Depuis cette date de nombreux auteurs ont confirmé ce fait; chez le Rat et la Souris hypophysectomisés la greffe de l'hypophyse dans des lieux divers de leur organisme induit la spermatogenèse; Hill et Gardner [3], May [4] dans le testicule, Courrier [5], Courrier et Colonge [6] sur la face ventrale de la trachée, sous le pont reliant les deux lobes thyroïdiens, Martinovitch et Pavić [7], Martinovitch, Pavić et Živković [8] dans la chambre antérieure de l'œil et sous la capsule du rein, Knigge [9] dans des régions hypothalamiques du cerveau. Remarquons que Courrier et Colonge ont signalé une dissociation fort nette : le testicule de l'animal hypophysectomisé et greffé est actif tandis que sa cortico-surrénale est aussi involuée que chez le sujet hypophysectomisé non greffé.

L'hypophysectomie de jeunes souriceaux mâles de 10 à 12 g (Swiss) est faite d'après la technique que nous avons décrite [10], par cueillette au moyen de pinces à cuillères, mais en aspirant en plus des reliquats éventuels de l'hypophyse avec une pipette fine.

Les souriceaux mâles, qui pèsent de 10 à 12 g, sont hypophysectomisés, par séries de 12, car nombreux sont ceux qui meurent dans les jours qui suivent cette grave opération. Un mois après l'hypophysectomie on ne conserve que les Souris dont les testicules ne sont pas palpables dans le sac scrotal, après pression abdominale, et dont le pénis est atrophié et peu vascularisé.

Elles subissent alors la castration du testicule droit, atrophié, qui est fixé dans du liquide de Bouin, puis la greffe intracérébelleuse de deux à quatre hypophyses de souriceaux nouveau-nés de la même race (Swiss).

La figure 1 illustre la technique de greffe intracérébelleuse, à gauche, et le cerveau mis à nu, à droite, pour situer le cervelet.

Les greffons sont constitués par les hypophyses entières de souriceaux nouveau-nés de même race (Swiss).

Deux mois ou plus après cette deuxième opération on sacrifie les Souris dont le testicule gauche est palpable dans le sac scrotal et le pénis est bien vascularisé. Le testicule gauche est fixé dans du liquide de Bouin, le crâne

également, après ablation de la région antérieure aux yeux, pour permettre une bonne pénétration du fixateur. Passé quelques jours, la région porte-greffe du cervelet est découpée, de même que la région de la selle turcique après un examen minutieux pour y déceler des reliquats hypophysaires possibles. Les deux testicules et ces tissus sont débités en coupes de 5 μ et colorés à l'hémalun-érythrosine-orangé G.

Les témoins sont constitués par des souriceaux de même poids que les hypophysectomisés, le plus souvent de la même portée, opérés en même temps qu'eux et de la même façon, avec ablation d'un carré osseux ventral à l'hypophyse, mais en laissant celle-ci en place.

Prenons comme exemple, parmi d'autres, le nº XII, 1. Un mois après cette opération, ce témoin pesant 19 g, son testicule droit a été excisé. De dimensions normales pour des Souris de cet âge, il contient des spermatozoïdes et du tissu interstitiel bien développé.

Par contre, un mois après l'hypophysectomie, le testicule droit de Souris hypophysectomisées est très atrophié. La figure 2, à droite, est une photographie de la région médiane du testicule droit du nº XII, 2 (poids de la souris : 17 g), à un faible grossissement, et la figure 3, à droite, à un plus fort grossissement. Il y existe des spermatogonies et des spermatocytes, mais ni spermatides ni spermatozoïdes. Le tissu interstitiel est atrophié. L'aspect est celui, classique, de testicule de Souris hypophysectomisée. L'épididyme est atrophié et vide de spermatozoïdes.

Deux mois et demi après la greffe intracérébelleuse de deux hypophyses, la Souris pesant alors 23 g, l'aspect du testicule gauche est tout autre. Il a beaucoup grossi, comme le montre une coupe de sa région médiane (*fig.* 2, *gauche*), ses canalicules sont bourrés de spermatozoïdes, son tissu interstitiel est normalement développé (*fig.* 3, *gauche*). L'épididyme est également rempli de spermatozoïdes (*fig.* 2, *gauche*). L'aspect macroscopique et microscopique de ce testicule gauche est celui d'un testicule de Souris normale, non hypophysectomisée.

Dans le cervelet on retrouve une hypophyse bien développée et vascularisée (*fig.* 4), constituée par de l'anthypophyse et de la région intermédiaire. La région de la selle turcique ne décèle que du tissu conjonctif, restes probables de la tente hypophysaire, et des esquilles faisant partie du cal osseux de cicatrisation.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Schéma de la greffe bréphoplastique d'hypophyses chez une Souris hypophysectomisée un mois auparavant. *A gauche*, trépanation au-dessus du vermis cérébelleux; *à droite*, ablation du crâne pour montrer les hémisphères et le cervelet.

Fig. 2. — Cas XII, 2. *A droite*, testicule droit 34 jours après l'hypophysectomie; *à gauche*, testicule gauche 112 jours après l'hypophysectomie et 78 jours après la greffe intracérébelleuse de deux hypophyses; remarquer sa taille par rapport au testicule droit et son épididyme bourré de spermatozoïdes.

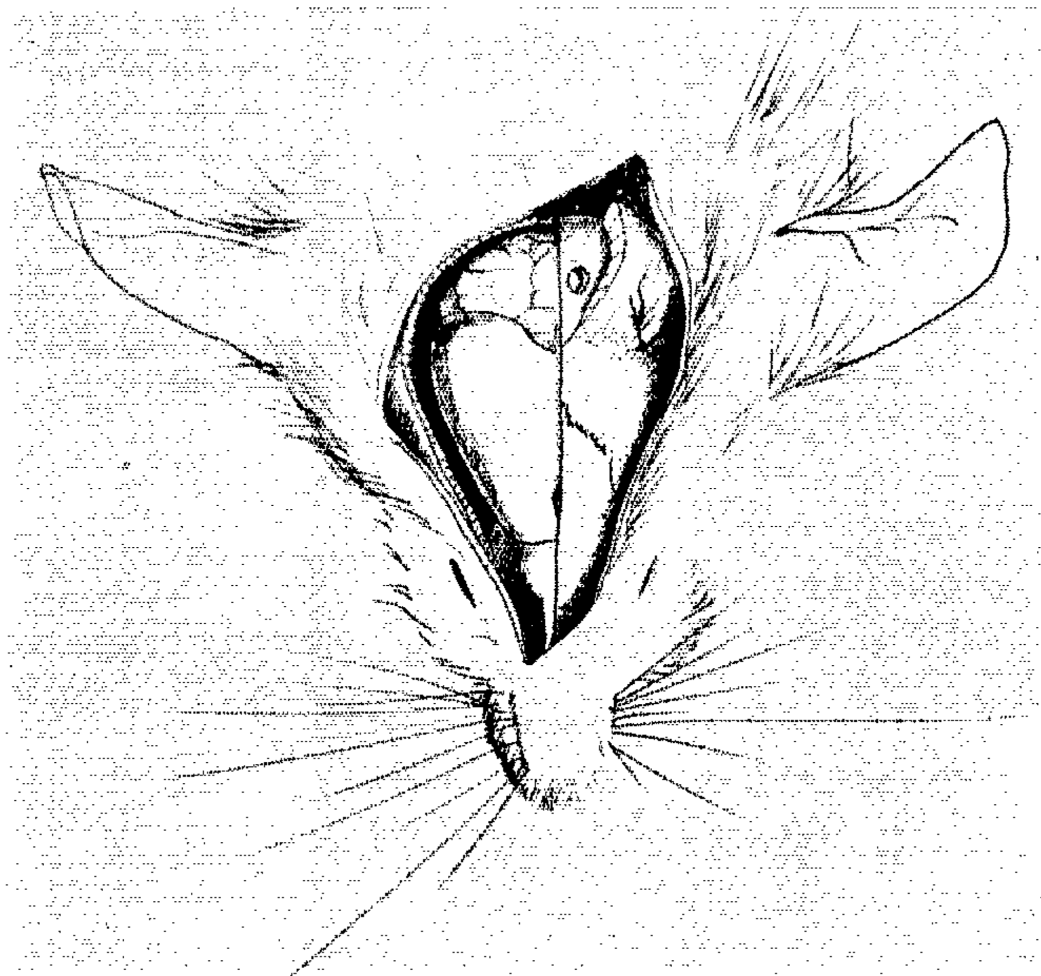


Fig. 1.



Fig. 2.

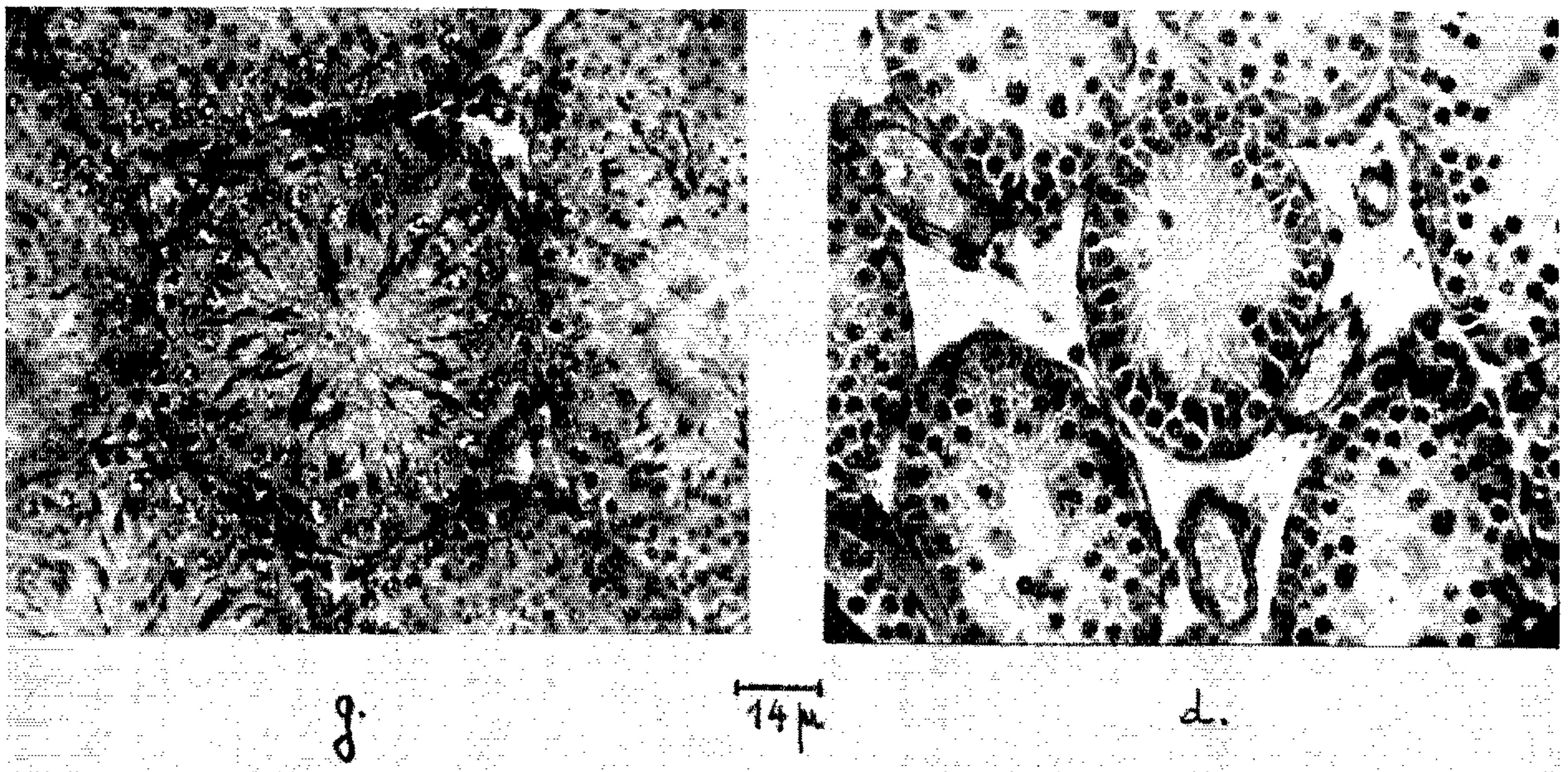


Fig. 3.

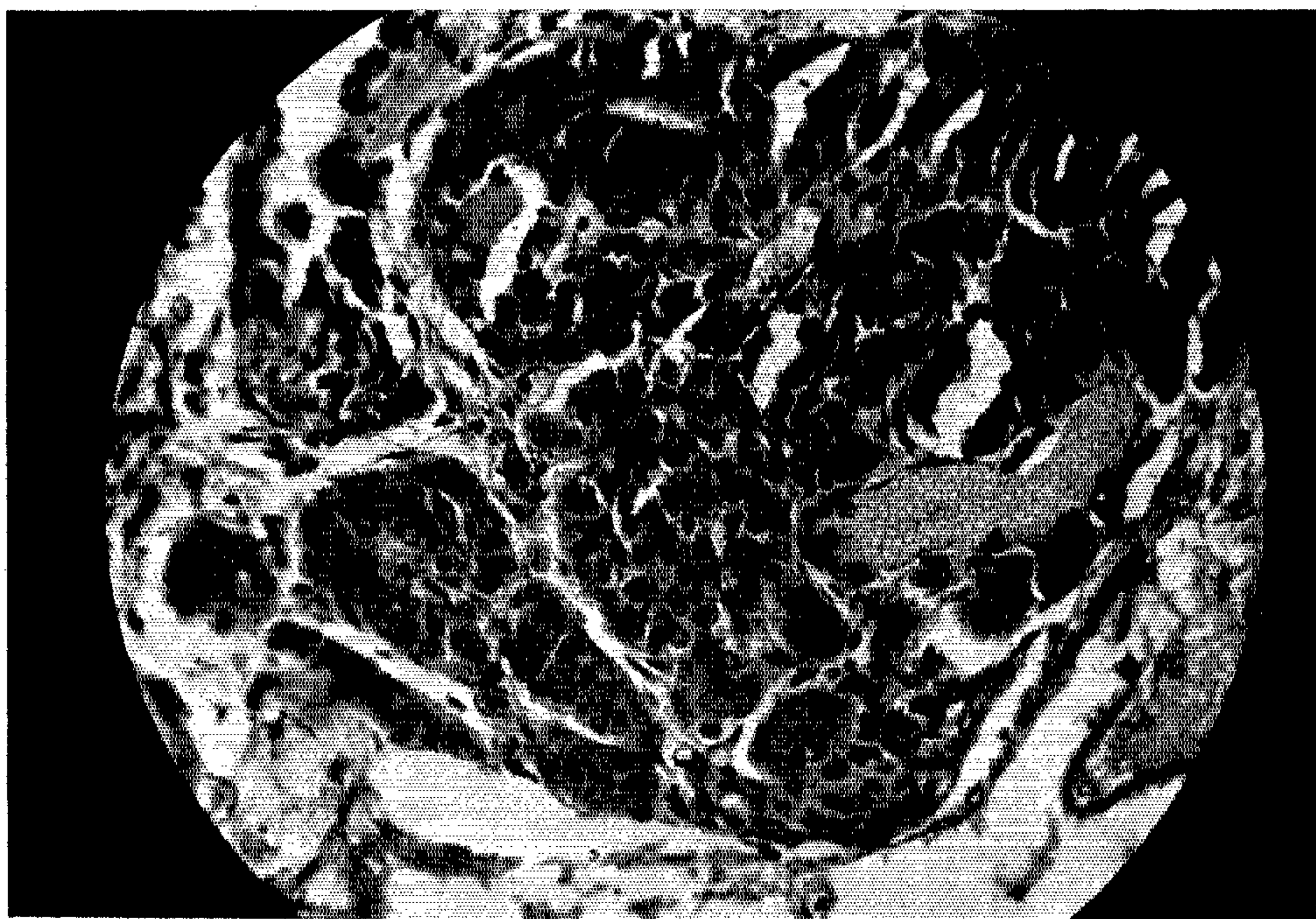


Fig. 4.

Fig. 3. — Cas XII, 2. *A droite*, canalicules du testicule droit 34 jours après l'hypophysectomie, sans spermatides ni spermatozoïdes, tissu interstitiel très atrophié; *à gauche*, canalicules du testicule gauche, 112 jours après l'hypophysectomie et 78 jours après la greffe intracérébelleuse de deux hypophyses, avec de nombreux spermatozoïdes et du tissu interstitiel normalement développé.

Fig. 4. — Cas XII, 2. Hypophyse retrouvée dans le vermis cérébelleux, 78 jours après sa greffe, bien vascularisée.

Deux autres cas, XXII, 4 et XXVI, 1, sont semblables. Dans ce dernier cas la région hypophysaire qui, à l'examen macroscopique, ne montrait qu'un cal osseux, décelait microscopiquement un petit reliquat de tissus hypophysaires. Ceux-ci n'avaient pas empêché l'atrophie testiculaire, montrée par le testicule droit, ni la régénération du testicule gauche après la greffe bréphoplastique intracérébelleuse d'hypophyses. Il semble donc, comme l'ont montré Courrier et Colonge ([6]) que de petits reliquats hypophysaires ne sont pas fonctionnels.

L'imprégnation à l'argent d'hypophyses, quatre mois après leur implantation intracérébelleuse, montre, dans certain cas, une riche pénétration de fibres nerveuses, comme l'a vu notre collaborateur Tun Chot Sirinn. Il y a donc là un intime contact entre les fibres cérébelleuses et le greffon hypophysaire qui s'est bien développé.

Conclusions. — Nous présentons trois cas où, un mois après l'hypophysectomie de souriceaux de 10 à 12 g, le testicule droit était atrophique, sans spermadites ni spermatozoïdes et le tissu interstitiel très réduit, alors que des témoins opérés de la même façon, mais sans ablation de l'hypophyse, présentaient des testicules normaux spermatogénétiques avec du tissu interstitiel normalement développé.

La greffe bréphoplastique, à ce moment, de deux ou quatre hypophyses de nouveau-nés de même race (Swiss), dans leurs vermis cérébelleux, a provoqué, déjà deux mois après cette transplantation, la croissance du testicule gauche restant, avec formation de spermatozoïdes et développement du tissu interstitiel.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) Avec la collaboration technique de Mireille Hoffmann et de Jacqueline Dorléans.

([2]) R. M. May, *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 867-871.
([3]) R. T. Hill et W. U. Gardner, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 34, 1936, p. 78-79.
([4]) R. M. May, *Ann. Endocrinol.*, 16, 1955, p. 375-382.
([5]) R. Courrier, *Arch. Biol.*, 67, fasc. 3 et 4, 1956, p. 461-469.
([6]) R. Courrier et A. Colonge, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 388.
([7]) P. N. Martinovitch et D. Pavić, *Nature*, 185, 1960, p. 155-156.
([8]) P. N. Martinovitch, D. Pavić et N. Živković, *J. Exp. Zool.*, 153, 1963, p. 89-97.
([9]) K. M. Knigge, *Amer. J. Physiol.*, 202, 1962, p. 387-391.
([10]) R. M. May, *C. R. Assoc. Anatom.*, 40e réunion, 78, Bordeaux, 1953, p. 255-263.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de l'adrénaline sur le partage du sang entre le fœtus et le placenta; facteurs hémodynamiques de certaines lésions congénitales des extrémités (acroblapsie).* Note (*) de MM. **Alfred Jost, Claude Petter**, Mme **Geneviève Duval**, MM. **Jean-Paul Maltier** et **Jacques Roffi**, présentée par M. Robert Courrier.

L'adrénaline introduite dans le fœtus de Rat *in utero* détermine des lésions hémorragiques des extrémités; la seule ponction du liquide des annexes peut avoir le même effet. L'étude histologique des lésions suggère qu'elles résultent d'une augmentation de la pression hydrostatique du sang. Or, l'adrénaline injectée par voie intraveineuse dans une veine viteline du fœtus (mesures à l'aide d'hématies ou d'albumine marquées). Une hormone circulant dans le sang fœtal peut agir sur la physiologie placentaire.

L'introduction de vasopressine [(1), (2)] ou d'adrénaline [(3), (4)] dans le fœtus de Rat ou de Lapin *in utero*, provoque des lésions dégénératives des extrémités [« acroblapsie » (3)] (5); le développement de ces lésions comporte successivement de l'œdème, des extravasations sanguines et des hémorragies, suivies par la nécrose et la chute des tissus voisins (amputation congénitale) [(1), (6)].

1. L'histologie des stades initiaux des anomalies provoquées par l'adrénaline a été étudiée à nouveau sur les pattes de fœtus de rats Sherman, injectés *in utero* à 17 jours et demi de 1 μg d'adrénaline (dans 25 μl de solution) et sacrifiés de 5 mn à 24 h après.

Dès les premières minutes, les pattes sont le siège d'un fort œdème, les mailles du conjonctif étant distendues par un liquide clair, qui, par endroits, forme des poches autour des vaisseaux ou soulève l'épiderme. En même temps, les cellules sanguines s'accumulent et se tassent les unes contre les autres dans les vaisseaux dilatés. Après 30 à 60 mn, les vaisseaux éclatent par endroits : c'est le début des hémorragies qui iront généralement en s'aggravant. Les images histologiques suggèrent une filtration de liquide hors des vaisseaux sous l'influence d'une élévation de la pression hydrostatique du sang, suivie par la rupture éventuelle de certains vaisseaux.

Dans les heures suivantes, les hémorragies ou la stase sanguine persistante entraînent la nécrose des parties atteintes, alors que l'œdème et l'hémoconcentration régressent dans les extrémités libres d'accident vasculaire grave et qui resteront normales.

2. Or des lésions semblables peuvent être provoquées par divers traitements qui entraînent une fuite du liquide hors des annexes fœtales : perforation avec une aiguille de l'utérus et des annexes, que l'aiguille soit enfoncée dans le fœtus ou passe à côté de lui, ou injection de 12 à 25 μl d'eau salée dans le fœtus ou ses annexes (le liquide fuit ensuite

par l'orifice de perforation). Chez les rats de la race Sherman, particulièrement sensibles à ces traitements, près du tiers des fœtus traités à 17 jours et demi et près de la moitié de ceux traités par 16 jours et demi présentent ultérieurement de légères lésions acroblaptiques. Ces proportions s'élèvent si l'on aspire le liquide des annexes avec une seringue.

3. Pour interpréter ces diverses observations, nous nous sommes demandé si leur facteur commun ne se trouvait pas dans une chasse sanguine assez brusque du placenta vers le fœtus; ce déplacement du sang résulterait lui-même d'une diminution de l'espace sanguin placentaire, causée soit par une action vaso-constrictrice de l'adrénaline sur les vaisseaux placentaires ([7]), soit par la rétraction de l'utérus comprimant le placenta. Les lésions fœtales résulteraient alors de la pléthore sanguine et de l'augmentation de la pression hydrostatique du sang dans le fœtus. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré les volumes sanguins respectifs du fœtus et du placenta, chez des fœtus normaux ou après injection intraveineuse d'adrénaline.

Les injections ont été faites dans une veine vitelline superficielle du chorion fœtal, repérée et atteinte à travers l'utérus, sans perte de liquide des annexes et sans modification notable de la géométrie de la chambre utérine. On a injecté soit des hématies prises sur d'autres fœtus ou plus souvent sur la mère et marquées au ^{51}Cr, soit de l'albumine iodée (^{131}I), dans un volume de 25 ou de 12 μl. L'adrénaline (2 μg) a été administrée ou bien séparément (les témoins recevant le même volume de solvant), ou bien avec les hématies ou l'albumine marquées.

Trois minutes après, l'utérus est délicatement ouvert sans déchirer les annexes. Une ligature est placée entre le placenta lui-même et la masse fœtale dans ses annexes. On détermine la radioactivité de chaque compartiment et, dans certains cas, celle d'un échantillon de sang fœtal. On peut ainsi estimer le volume sanguin du fœtus et celui du placenta. Les valeurs obtenues avec les hématies marquées ou l'albumine iodée varient dans le même sens mais ne sont pas identiques. Nous avons en général comparé les volumes sanguins du fœtus et du placenta en utilisant simplement le rapport des radioactivités mesurées. Le détail des techniques et des résultats sera rapporté et discuté ailleurs.

Nous ne mentionnerons ici que les expériences faites au stade de 17 jours et demi, stade auquel l'adrénaline provoque facilement des lésions acroblaptiques; des résultats qualitativement comparables ont été obtenus aux stades ultérieurs, jusqu'à la veille du terme.

Au stade de 17 jours et demi, le poids des fœtus varie de 600 à 900 mg environ. Le fœtus normal contient plus de sang que le placenta : les rapports radioactivité du fœtus/radioactivité du placenta ont été en moyenne de 1,4 après injection d'albumine iodée (17 expériences) et de 2,5 après injection d'hématies marquées (15 expériences). Chez les fœtus injectés d'adrénaline, le rapport sang fœtal/sang placentaire est deux à

trois fois plus élevé que chez les témoins et le placenta a beaucoup pâli (19 expériences avec hématies marquées; 22 avec albumine iodée).

Il est clair que l'adrénaline provoque une chasse sanguine du placenta vers le fœtus ([8]). L'augmentation de la masse sanguine fœtale paraît suffisante pour expliquer les lésions décrites au début de cette Note et qui sont à l'origine des amputations congénitales.

La démonstration apportée par les présentes expériences du fait qu'une hormone circulant dans le sang fœtal puisse agir sur la physiologie placentaire ouvre de nouveaux horizons dans l'analyse de la physiologie et de la pathologie du développement intra-utérin.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1324.

([2]) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1805.

([3]) A. Jost, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1510.

([4]) A. Jost, *Arch. franç. Pédiatrie*, 10, 1953, p. 855.

([5]) La noradrénaline injectée au fœtus de Rat de 16 ou 17 jours provoque les mêmes anomalies, mais elle semble un peu moins active que l'adrénaline.

([6]) A. Jost, J. Roffi et M. Courtat, in *Limb anomalies*, Association for the aid of crippled Children, New York, édit. (sous presse).

([7]) De nombreux auteurs ont déjà montré, sur le placenta humain à terme, perfusé *in vitro*, que l'adrénaline, la noradrénaline, les hormones posthypophysaires et la sérotonine augmentent la pression de perfusion (R. Eliasson et A. Astrom, *Acta pharmacol. toxicol.*, 11, 1955, p. 254; R. Nyberg et B. Westin, *Acta physiol. scand.*, 39, 1957, p. 216; M. Panigel, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1441; H. P. Ciuchta et R. F. Gautieri, *J. Pharmaceut. Sc.*, 53, 1964, p. 184).

([8]) Un déplacement sanguin comparable a été observé chez des fœtus dont les annexes avaient été vidées de leur liquide depuis 5 mn (*cf.* § 2; 12 expériences).

(*Laboratoire de Physiologie comparée de la Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris 5e.*)

BIOLOGIE. — *Contribution nouvelle à l'étude de la physiologie de l'oviducte de la Poule* (Gallus domesticus) *par la technique de la fistulation.* Note (*) de M. **Émile Brard**, présenté par M. Robert Courrier.

La réalisation, chez la Poule, de fistules doubles ou multiples de l'oviducte a permis d'obtenir de nouveaux résultats. En particulier il est facile, avec cette méthode, de recueillir des ovules peu après leur ovulation et de connaître exactement l'instant de l'intervention. Nous avons également pu montrer, d'une part, que la sécrétion d'albumine n'est pas uniquement due à un stimulus mécanique, l'état hormonal du sujet entrant également en jeu; d'autre part, que la formation de la coquille n'est provoquée, ni par l'irritation préalable du magnum, ni par la sécrétion préliminaire d'albumine, ni, enfin, par la seule excitation mécanique de l'utérus.

La réalisation, chez la Poule, de fistules simples et permanentes de l'oviducte [(1), (2)], s'ouvrant à travers les côtes et la paroi musculaire sur le flanc gauche de l'animal, avait permis d'étudier le fonctionnement du conduit génital en liaison avec le cycle ovarien. Elle avait conduit à dissocier certains des facteurs responsables de la formation des différentes parties de l'œuf et à analyser le mécanisme de l'oviposition.

Nous avons pu acquérir quelques résultats complémentaires en modifiant notre technique de la façon suivante :

La poule est fixée latéralement, le côté droit reposant sur la table d'opération. Les ailes sont maintenues réunies alors que les pattes sont placées en extension totale. La région à opérer est soigneusement déplumée et recouverte d'un champ opératoire après aseptie à l'alcool. On incise la peau, puis la paroi musculaire, selon une ligne oblique, longue de 4 à 5 cm et débutant à 2 cm environ de l'orifice cloacal. Le conduit génital, qui apparaît ainsi dans sa totalité, présente une succession de sinuosités orientées de façon telle qu'il semble comme ramassé sur lui-même (*fig.* 1). On peut, grâce à cette disposition particulière, atteindre différentes parties de l'oviducte et il est aisé d'ouvrir à l'extérieur, soit l'infundibulum ou le début du magnum, soit une région beaucoup plus postérieure telle que l'isthme lui-même. Là, encore, la fistule est fixée directement à la peau.

Réalisée selon le mode opératoire que nous avions mis au point pour l'étude de la physiologie de l'utérus (3), cette technique, qui dérive de celle décrite par Gilbert et Wood-Gush (4), permet d'obtenir des fistules multiples de différents types. On peut ainsi recueillir, par les orifices S du conduit génital, des ovules parfaitement normaux et qui sont enrobés d'albumine en quantité plus ou moins importante. Les différences de volume constatées sont en rapport direct avec la région du magnum où a été effectuée la fistule. Ces opérations n'empêchent donc pas les ovulations, mais, toutefois, elles les espacent et le type de « clutch » est modifié.

La technique des fistules multiples, grâce à laquelle on peut connaître exactement le moment de l'intervention dans le cycle génital, nous a

conduit aux observations suivantes chez les sujets en période de pleine activité sexuelle :

1° Un corps étranger, tel une boule de paraffine, introduit dans l'oviducte par l'orifice E d'une fistule, provoque toujours une sécrétion d'albumine

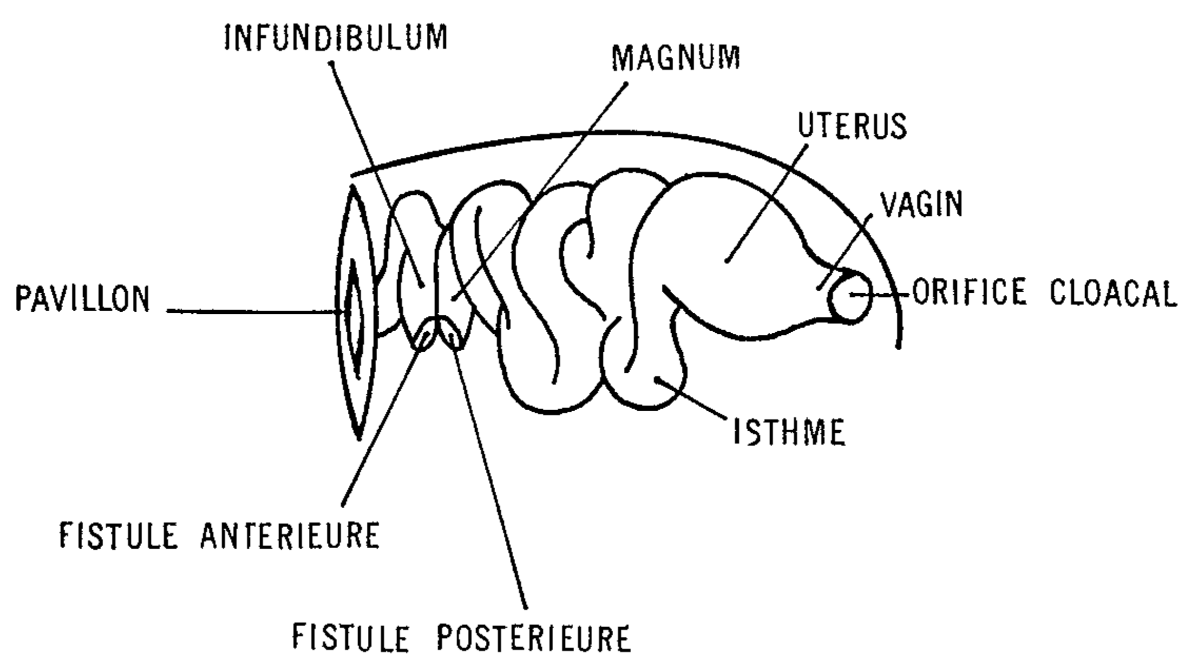


Fig. 1.

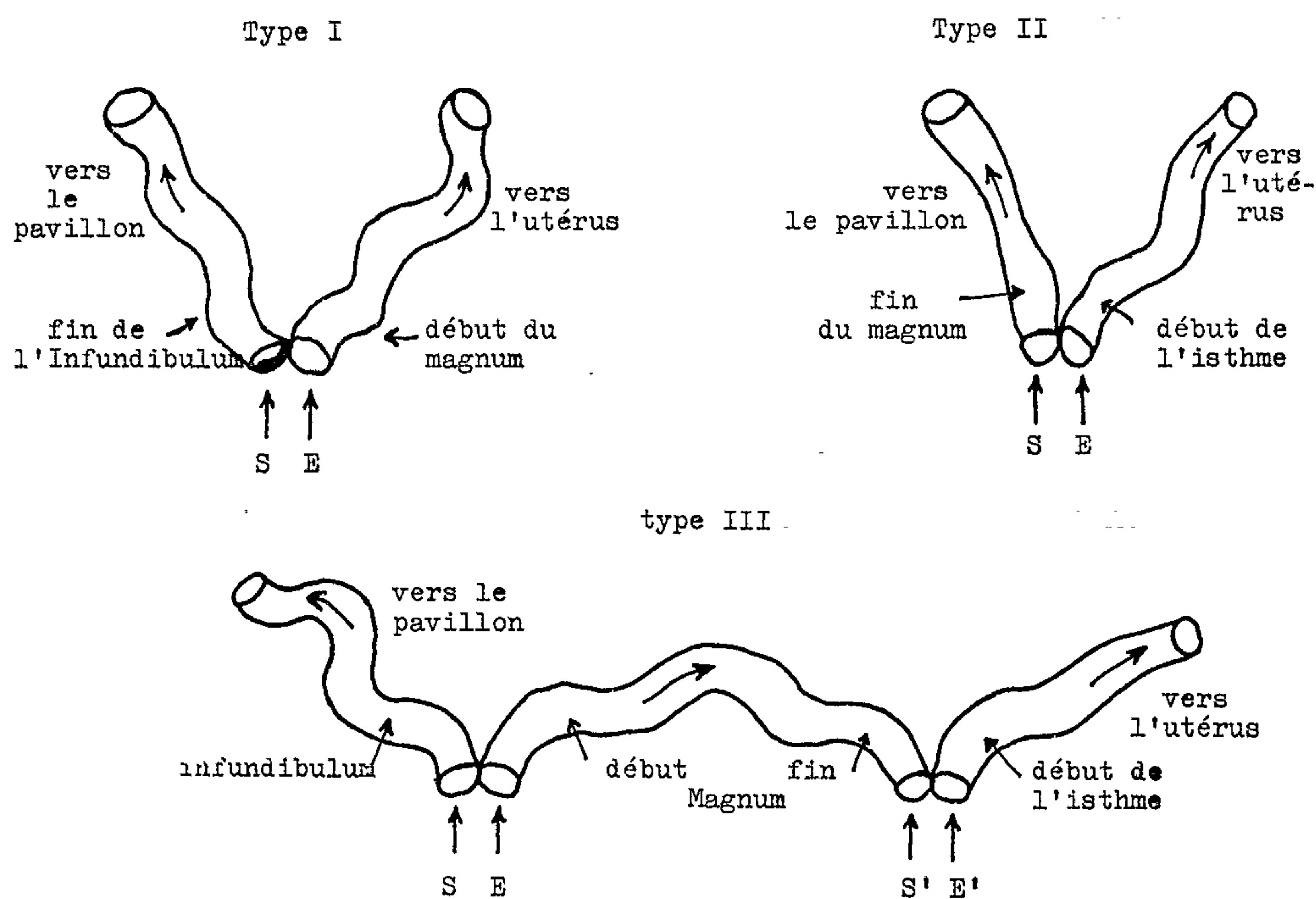


Fig. 1 *bis*.

par le magnum. La quantité excrétée est toutefois variable et fonction du moment de l'introduction de l'objet dans le cycle de l'animal. Elle est plus abondante lorsque l'intervention a lieu juste après l'expulsion d'un ovule par l'orifice S de la fistule, c'est-à-dire au moment physiologique. La sécrétion d'albumine n'est donc pas indépendante de l'état hormonal du sujet.

Il y a là un fait nouveau qui ne ressortait, ni des expériences déjà anciennes de Tarchanoff ([5]) d'abord, de Pearl et Curtiss ([6]) ensuite, ni des recherches plus récentes de Wentworth ([7]) ou de Brard ([1]). Le stimulus mécanique produit par le passage de l'ovule — ou du corps étranger — dans le magnum reste sans doute le facteur essentiel et déterminant, mais il ne suffit pas, à lui seul, à expliquer entièrement le phénomène. L'étude chimique qualitative de cette albumine, à différentes périodes du cycle, est d'ailleurs encore à faire.



Fig. 2. — Fistule double de type I.

2° La déposition constante d'albumine, autour d'un ovule ou d'un corps étranger placé dans le conduit génital, n'implique pas pour autant la formation de coquille par la suite. L'introduction d'objets divers dans l'orifice E d'une fistule du type II, soit au niveau de l'isthme, permet par contre d'arriver au résultat inverse, c'est-à-dire d'obtenir, dans l'utérus, la formation d'une coquille sans qu'il y ait eu sécrétion d'albumine.

On peut donc dire maintenant que le dépôt de calcium, non seulement est fonction d'un équilibre donné des hormones ovariennes, mais que, de plus, il n'est provoqué, ni par l'irritation préalable du magnum, ni par la sécrétion préliminaire d'albumine, ni, enfin, par la seule excitation mécanique de l'utérus.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) E. Brard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2166.
([2]) E. Brard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2336.
([3]) E. Brard, *J. Physiol.*, 53, 1961, p. 1-105.
([4]) A. B. Gilbert et D. G. M. Wood-Gush, *J. of Reprod. and Fertility*, 5, n° 3, 1963, p. 451-452.
([5]) J. R. Tarchanoff, *Pflüg. Arch. ges. Physiol.*, 33, 1884, p. 303.
([6]) R. Pearl et M. R. Curtiss, *J. exp. Zool.*, 17, 1914, p. 395-424.
([7]) B. C. Wentworth, *Poultry Science*, 39, n° 3, 1960, p. 782-784.

BIOLOGIE. — *Synthèse du DNA* in vitro : *Activation du DNA nécessaire à la réaction par les surnageants d'homogénat de foies en hypertrophie compensatrice et d'hépatomes : mécanismes enzymatiques impliqués* (1). Note (*) de Mme **Anne-Marie de Recondo**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La transformation progressive du DNA natif en DNA « primer » en présence de surnageants de foies en hypertrophie compensatrice ou d'hépatomes n'est pas due aux DNAses I et II de ces surnageants mais semble pouvoir être attribuée à l'action d'une enzyme du type de la DNA-phosphatase exonucléase décrite par Richardson et Kornberg chez *E. coli.*

Nous avons montré précédemment (2) qu'un prétraitement du DNA natif par des surnageants de foies en hypertrophie compensatrice ou d'hépatomes pouvait le rendre au moins aussi actif comme « primer » qu'une semi-dénaturation thermique. Nous avons cherché à préciser quels étaient les mécanismes responsables de ce phénomène.

Techniques. — Les DNA-polymérases présentes dans le tissu hépatique du Rat au cours de l'hypertrophie compensatrice ont été étudiées selon la technique déjà décrite (2). Les activités DNAsique I et II ont été mesurées selon la technique de Kowlessar (3), le désoxypentose libéré étant dosé par la méthode de Burton.

Nous avons utilisé de la DNAse II purifiée (SERAVAC — Laboratories — Colnbrook, Angleterre) et l'inhibiteur spécifique de la DNAse I préparé dans notre Institut par Berger et May (4) à partir du sérum de Rat.

Résultats. — Nous avons tout d'abord comparé *les activités DNAsiques I et II* des surnageants de foies en hypertrophie compensatrice et d'hépatomes, aux activités enzymatiques des surnageants de foies normaux. Dans les extraits tissulaires préparés de cette façon l'activité DNAsique I est en grande partie masquée par l'inhibiteur de cette enzyme [Feenstein (5)] et elle varie effectivement peu. La DNAse II n'est pratiquement pas touchée par l'hypertrophie compensatrice mais est cinq fois plus active dans le cas des hépatomes (6). Dans ces conditions, il semble difficile d'attribuer à la DNAse I des surnageants de foie en hypertrophie compensatrice ou d'hépatomes leur action sur le DNA natif. Nous avons vu d'autre part que l'allure des phénomènes est très différente (2). De plus, en utilisant l'inhibiteur spécifique de la DNAse I de Berger et May, nous avons pu éliminer complètement une telle hypothèse. On peut voir en effet dans le tableau I que cet inhibiteur bloque complètement l'action de la DNAse I alors qu'il n'empêche pas l'activation du DNA par les surnageants de foie en hypertrophie compensatrice ou par les surnageants de foies tumoraux.

Nous avons vu que dans les hépatomes, il y avait toujours une hyperactivité très nette de la DNAse II (6). Doit-on attribuer à cette enzyme un rôle dans la transformation du DNA natif en DNA « primer »? Nous

ne le pensons pas car nous avons pu constater, ainsi que Smellie [7] et Richardson [8], qu'un prétraitement du DNA natif par une DNAse II purifiée diminuait l'incorporation de la thymidine dans ce DNA, ce qui va contre cette hypothèse.

TABLEAU I.

Influence de l'inhibiteur de la DNAse I sur la transformation du DNA natif en DNA « primer ».

Radioactivité incorporée dans 50 µg de DNA, exprimée en d. p. mn par milligramme de protéines.	DNA préincubé: 2 mn avec de la DNAse I.	DNA préincubé: 45 mn avec un surnageant de foie en hypertrophie compensatrice.	DNA préincubé: 45 mn avec du surnageant d'hépatome.
DNA natif.			
Prétraité en absence d'inhibiteur	3 630	1 285 1 675	1 280
Prétraité en présence d'inhibiteur	111	1 530 1 855	1 750
Inhibiteur agissant après le prétraitement du DNA « primer » pendant la polymérisation du DNA néoformé	3 225	1 440 1 738	1 330

TABLEAU II.

Importance d'un phénomène d'addition en bout de chaîne.

	Radioactivité incorporée: A. En présence des quatre nucléotides.	Radioactivité incorporée: B. En présence de thymidine* triphosphate seule.
DNA natif.		
H 15	555	555
H 18	934	780
H 17	1 288	900
DNA natif préincubé avec le surnageant de foie en hypertrophie compensatrice.		
H 15	853	845
H 18	2 523	1 970
H 17	2 675	1 940
DNA natif préincubé avec du surnageant d'hépatome.		
H 18	1 375	1 130
DNA dénaturé par la chaleur.		
H 15	1 470	563
H 18	1 176	830
H 17	1 095	820

Il ressort de ces faits que les DNAses I et II ne jouent vraisemblablement pas un rôle physiologique dans la synthèse du DNA et nous avons envisagé l'intervention d'autres systèmes enzymatiques. En effet, divers auteurs [(8) à

([12])] ont mis récemment en évidence dans les préparations de DNA-polymérase d'autres enzymes intervenant dans le métabolisme du DNA, en particulier : *une nucléotidyltransférase terminale* capable de fixer un nucléotide au bout d'une chaîne du DNA « primer » et *une DNA-phosphatase exonucléase* qui catalyse une hydrolyse propagée d'une des chaînes du DNA à partir du 3'-phosphoryl terminal, libérant des 5'-mononucléotides et laissant en bout de chaîne un 3'-hydroxyl terminal nécessaire à la resynthèse du DNA. Richardson a fait à partir de ces résultats une élégante hypothèse sur le mécanisme de la replication du DNA : *l'une des doubles hélices serait attaquée par la DNA-phosphatase exonucléase et servirait de « primer » ou d'amorce par son* 3'-OH *terminal, l'autre hélice servirait de « template » ou de modèle pour transmettre l'ordre de succession des bases.*

Nous avons voulu voir si ces deux systèmes enzymatiques étaient présents dans les surnageants de foie en hypertrophie compensatrice et d'hépatomes et dans quelle mesure ils pouvaient expliquer les phénomènes observés.

TABLEAU III.

Importance des groupements 3'-OH *terminaux.*

DNA « primer ».	Radioactivité incorporée. A. En présence des quatre nucléotides.	B. En présence de thymidine* triphosphate seule.
DNA natif	1 288	900
DNA préincubé avec du surnageant de foie en hypertrophie compensatrice	2 675	1 940
Id. + DNAse II après préincubation (2 mn)	1 215	813
DNA natif préincubé avec de la DNAse II (30 mn).	718	465

Nous avons tout d'abord comparé la radioactivité incorporée en présence de thymidine seule à celle incorporée lorsque les trois autres nucléotides non radioactifs sont ajoutés également au milieu d'incubation. Nous avons pu ainsi constater que, dans nos conditions expérimentales, une grande partie de la radioactivité incorporée était due à l'addition en bout de chaîne d'un seul nucléotide (tableau II). La préincubation du DNA natif avec du surnageant de foie en hypertrophie compensatrice ou d'hépatome augmente ce phénomène mais augmente aussi parallèlement la polymérisation des quatre nucléotides. Ceci pourrait s'expliquer par la présence dans ces surnageants d'une DNA-phosphatase exonucléase telle que l'ont décrite Richardson et Kornberg, cette enzyme libérant les 3'-OH terminaux auxquels viendraient se fixer les nucléotides marqués et favorisant ainsi l'action ultérieure de la polymérase. Richardson a signalé que la DNAse de *micrococcus* et que la DNAse II splénique qui ne libèrent pas des groupements 3'-OH terminaux mais des groupements 5'-OH terminaux, s'opposaient à l'action de l'exonucléase. Nous avons pu effectivement constater que l'action postérieure d'une DNAse II purifiée

supprime complètement l'effet de la préincubation avec un surnageant de foie en hypertrophie compensatrice. Ici aussi la polymérisation suit exactement le phénomène d'addition en bout de chaîne ce qui souligne l'importance de celui-ci dans l'initiation de la replication du DNA, du moins *in vitro* (tableau III).

Conclusion. — Au terme de ces premières expériences, nous pensons qu'il faut envisager la présence dans les tissus de Mammifères non seulement de la nucléotidyltransférase terminale déjà mise en évidence, mais encore d'une enzyme du type de celle décrite par Richardson et Kornberg chez *Escherichia coli* et *Bacillus subtilis.* Ce système enzymatique semble particulièrement actif dans les tissus en voie de croissance normale ou tumorale, mais il reste à savoir s'il joue effectivement un rôle dans la synthèse du DNA *in vivo*. Nous poursuivons notre travail pour essayer de répondre à cette question.

De plus, nos résultats nous permettent de penser qu'il est très important de dissocier, ainsi que le fait Richardson ([8]), les deux fonctions du DNA nécessaire à une polymérisation *in vitro*, c'est-à-dire :

1° sa fonction d'amorce ou de « primer »;

2° sa fonction de modèle ou de « template ».

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlles M. Hardy et O. Fichot.

([2]) A. M. de Recondo, Ch. Frayssinet et E. Le Breton, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2538.

([3]) O. D. Kowlessar et coll., *Arch. Biochem. and Biophys.*, 54, 1955, p. 355.

([4]) G. Berger et P. May, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1093.

([5]) R. N. Feenstein, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 733.

([6]) A. M. de Recondo et Ch. Frayssinet, 32e *Réunion des Physiologistes de langue française*, Clermont-Ferrand, mai 1964.

([7]) R. M. S. Smellie, *Exp. Cell Research*, Suppl. 9, 1963, p. 245.

([8]) C. C. Richardson, C. L. Schildkraut et A. Kornberg, *Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology*, 28, 1963, p. 9.

([9]) J. S. Krakow, C. Coutsogeorgopoulos et E. S. Cannellakis, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 639.

([10]) H. M. Keir et Sister M. J. Smith, *Biochim. Biophys. Acta*, 68, 1963, p. 589.

([11]) F. J. Bollum et R. B. Setlow, *Biochim. Biophys. Acta*, 68, 1963, p. 599.

([12]) F. J. Bollum et coll., *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 853.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse, C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villejuif, Seine.*)

GÉNÉTIQUE. — *Chromosomes de* Cercopithecus æthiops. Note (*) de M. **René Baylet** et Mme **Hélène Grattepanche**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le nombre de chromosomes des cellules de *Cercopithecus æthiops* est de 60. Quatre autosomes acrocentriques rendent original ce caryotype. La 24e paire présente, d'une manière constante, une constriction secondaire, mais est morphologiquement différente de la 11e paire de *Papio papio* et de la 12e paire de *Macaca mulatta*.

L'unique analyse chromosomique concernant le Singe vert africain, *Cercopithecus æthiops sabæus* a été réalisée en 1957 par Chu et Giles (1); elle intéresse un seul individu mâle de cette espèce simienne de la famille des *Cercopithecidæ*. Il a donc paru utile aux auteurs de présenter dans cette Note les résultats d'une étude faite en 1961 sur le caryotype de ce Primate.

Deux femelles et deux mâles ont été étudiés suivant la technique classique d'obtention des chromosomes humains de Lejeune et Turpin. Six métaphases ont été analysées pour chaque sexe.

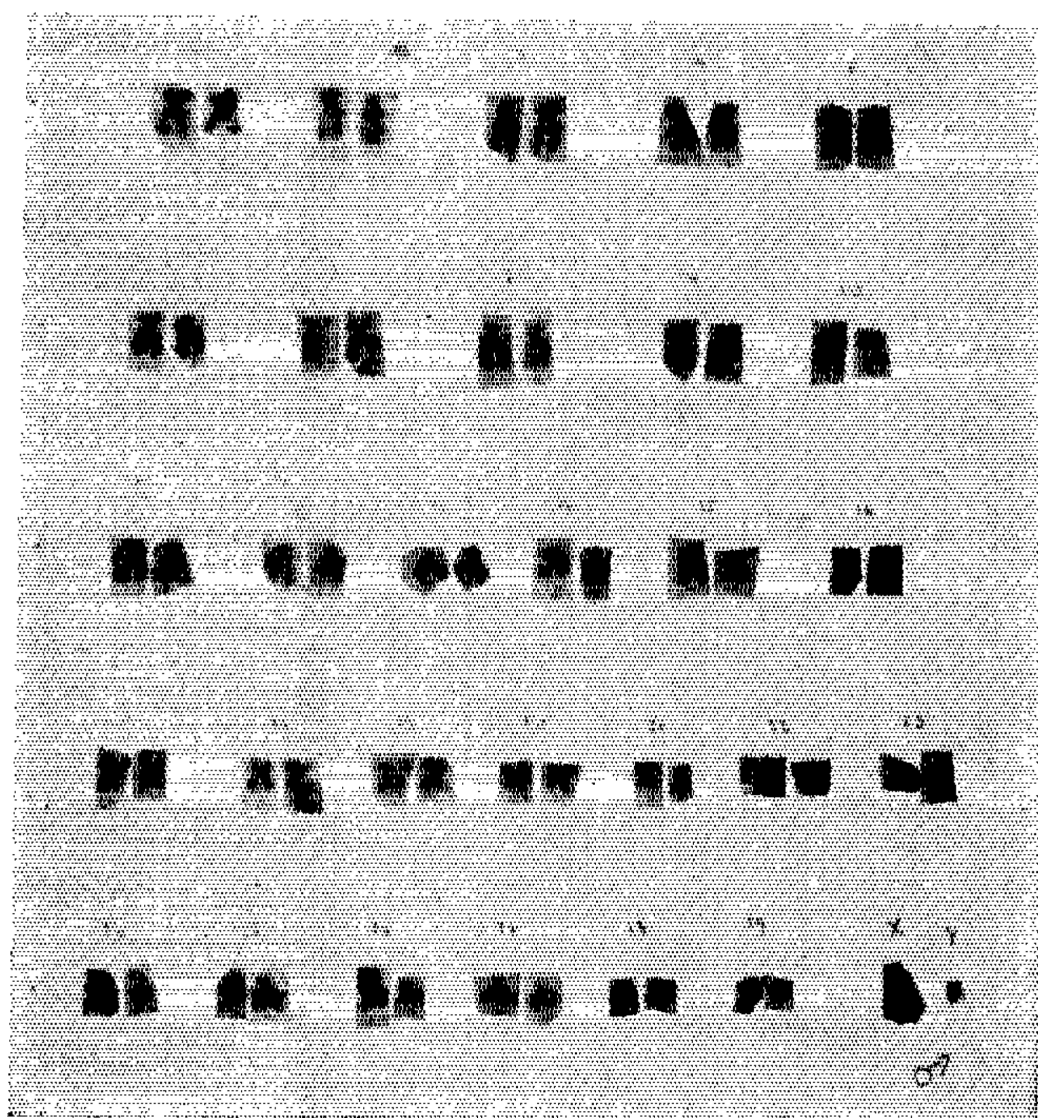
Résultats. — La garniture chromosomique de la cellule diploïde somatique est de 60 dont 58 autosomes et 2 gonosomes.

Tenant compte de la taille et de la position du centromère ces chromosomes ont été classés selon l'ordre suivant :

1	Submédian	17	Médian
2	Subterminal	18	»
3	Submédian	19	»
4	»	20	»
5	»	21	»
6	Subterminal	22	»
7	»	23	»
8	Submédian	24	» ajouré
9	»	25	Subterminal
10	Médian	26	Acrocentrique
11	{ Subterminal / Acrocentrique	27	Subterminal
		28	Acrocentrique
12	Subterminal	29	»
13	»		
14	»		
15	»	X	Médian
16	»	Y	Submédian

On peut reconnaître ainsi :

— un groupe 1-5 des grands chromosomes ayant approximativement 12 à 13 μ, à centromère submédian à l'exception du 2 qui possède un centromère subterminal;



— un groupe 6-10 de chromosomes de 11 à 12 μ facilement reconnaissables entre eux par la situation du centromère subterminal pour le 6-7, submédian pour le 8-9, médian pour le 10.

Le chromosome sexuel femelle X appartient à ce groupe, il possède un centromère médian.

— Se classent ensuite par ordre de taille décroissante une série de chromosomes 11-16 à centromère subterminal (14-15-16) parfois quasi distal (11-12-13) de moyenne dimension 8-10 μ différenciables par leur aspect morphologique.

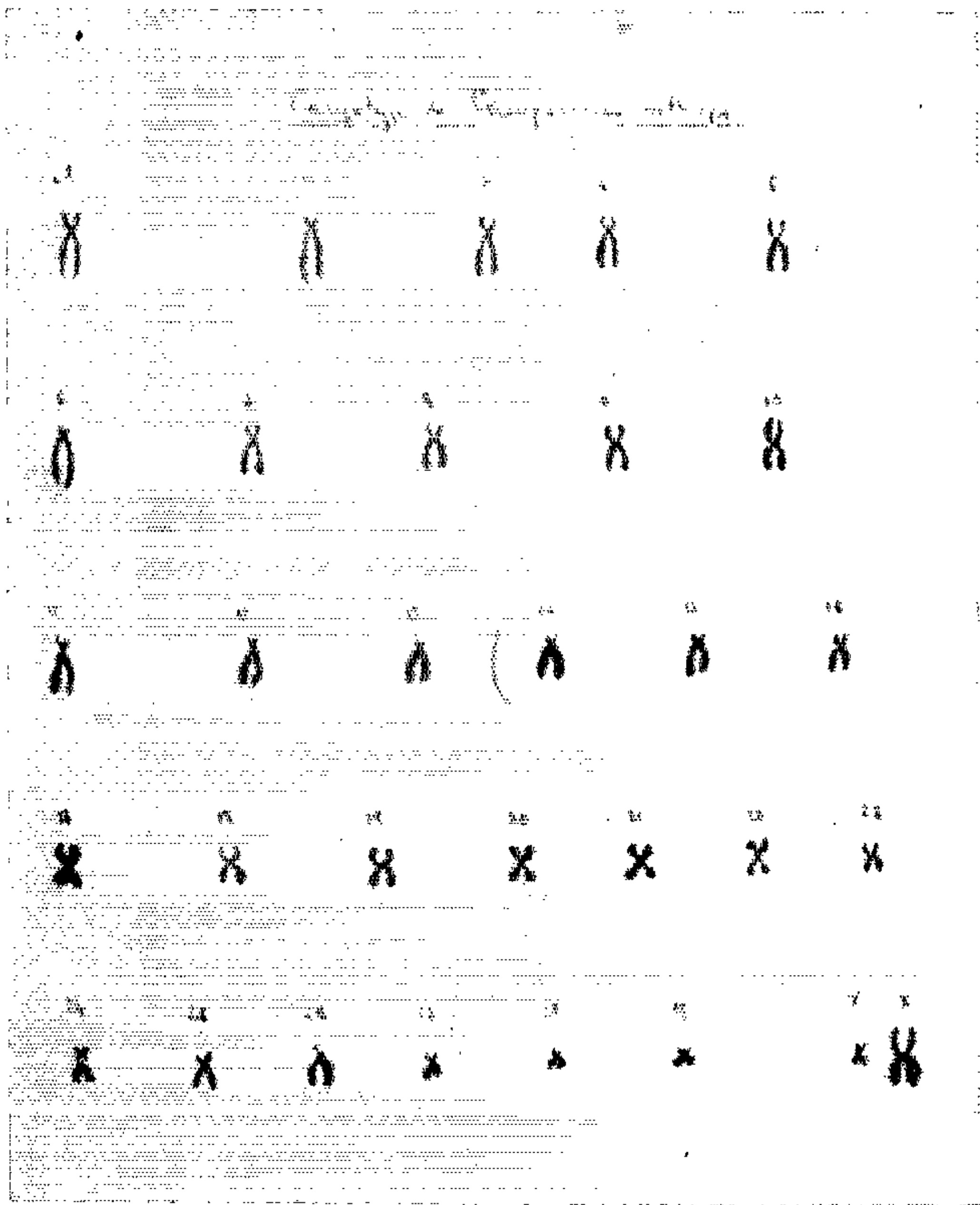
— Font suite sept paires de chromosomes 17-23 déjà petits, 7 à 8 μ, dont le caractère essentiel est d'avoir un centromère exactement médian et un aspect en croix de Saint-André.

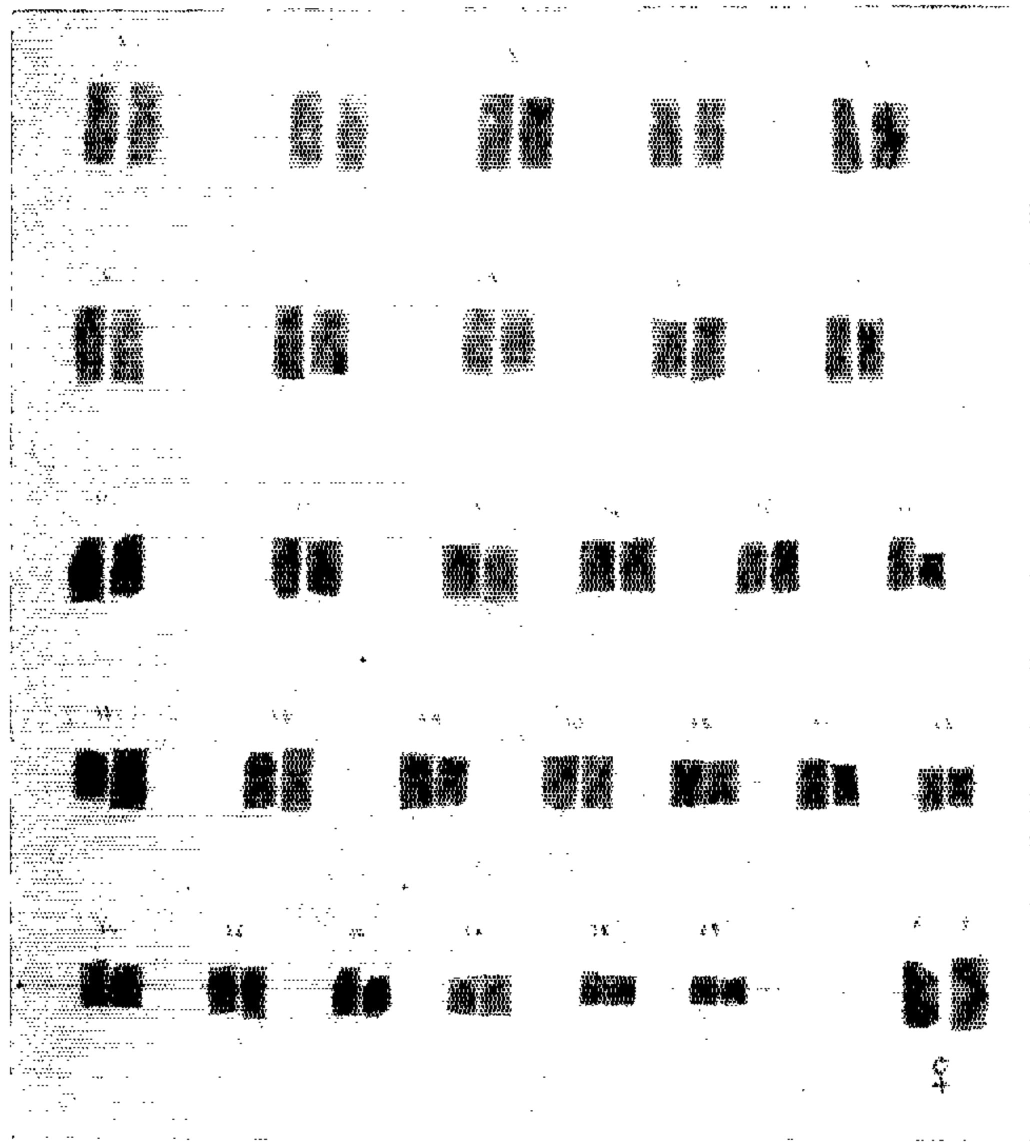
Le groupe 24-27 a des éléments très polymorphes.

— La paire 27 porte au-dessus du centromère médian une évidente constriction secondaire, caractère déjà reconnu chez le *Papio papio* et le *Macaca mulatta*. Mais ici ce chromosome est plus petit de taille et la morphologie des bras est assez différente.

Il est remarquable de constater que ce chromosome ajouré est retrouvé chez les trois espèces de la famille des *Cercopithecidæ* que nous avons étudiés.

— Les chromosomes 25 et 27 de petite taille, 7 et 6 μ, ont des bras supérieurs très courts, la 26e paire est acrocentrique et semble être pourvue d'un satellite.





Caryoptype de *Cercopithecus æthiops*.

— Dans un dernier groupe sont isolés les chromosomes 28 et 29 qui ressemblent beaucoup aux 21-22e chromosomes humains, donc acrocentriques.

Le gonosome Y de même taille 4μ est très voisin du 29 quoique paraissant avoir un centromère plus médian.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(¹) E. H. Y. Chu et M. N. Giles, *Amer. Naturalist.*, 91, 1957, p. 273.

(*Laboratoire d'Oncologie de la Faculté de Médecine*
et *Service de Virologie de l'Institut Pasteur de Dakar*)

BIOPHYSIQUE QUANTIQUE. — *Sur la semi-conductivité des bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques* [1]. Note (*) de M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Depuis les travaux originaux de Duchesne et coll. [[2], [3]] sur la semi-conductivité électronique des acides nucléiques, plusieurs groupes d'auteurs [[4] à [9]] ont confirmé la réalité de ce phénomène et fixé la valeur de l'énergie d'activation du DNA sec à 2,4 eV, les doutes ne portant plus, essentiellement, que sur le caractère intrinsèque ou extrinsèque de la semi-conductivité observée.

Étant donné la complexité de structure des acides nucléiques, la détermination théorique de l'énergie d'activation est naturellement difficile. Il est, par conséquent, heureux que Mesnard et Vasilescu [10] aient pu mesurer récemment ces énergies pour les bases puriques et pyrimidiques dont l'étude est plus accessible.

La théorie la plus plausible de la semi-conductivité des solides moléculaires organiques, due essentiellement à Lyons [[11], [12], [13]], est basée sur la formation de porteurs de charges par un mécanisme donneur-accepteur d'électrons. Selon cette théorie, l'énergie nécessaire pour créer la séparation des charges à une distance où les interactions coulombiennes sont négligeables est donnée par

$$E = I_c - E_c = I_D - E_A - P_+ - P_- = I_D - E_A - 2P,$$

où I_c est le potentiel d'ionisation du cristal, E_c l'affinité électronique du cristal, I_D le potentiel d'ionisation de la molécule-donneur d'électrons, E_A l'affinité électronique de la molécule-accepteur d'électrons, P_+ et P_- l'énergie de polarisation due à la présence respectivement d'une charge positive ou d'une charge négative dans le cristal polarisable, ces deux dernières énergies pouvant être considérées comme étant égales à la même quantité P.

La quantité $I_D - E_A$ apparaît donc comme une grandeur fondamentale dans la détermination des énergies d'activation pour la semi-conductivité, en particulier pour la comparaison de ces énergies au sein d'une série de composés, P étant assez constant et oscillant peu autour de la valeur moyenne de 1,6 eV [14].

Aucune donnée expérimentale n'étant disponible dans ce domaine, le tableau présente les valeurs de $I_D - E_A$ évaluées pour les bases des acides nucléiques par la méthode des orbitales moléculaires et cela dans deux approximations différentes :

Première approximation. — Les valeurs de I_D sont obtenues à partir des énergies de la plus haute orbitale occupée des bases dans l'approximation de Hückel [[15], p. 217] et de la courbe de référence de Stevenson [[15], p. 129].

Des résultats sensiblement analogues sont obtenus si l'on utilise comme courbe étalon celle de Wacks et Dibeler [([15]), p. 129], sauf que les I_D sont alors diminués quasi uniformément de 0,5 eV.

Deuxième approximation. — Les valeurs de I_D sont obtenues par un procédé de champ moléculaire self-consistant spécialement calibré pour le calcul des potentiels d'ionisation ([16]).

Dans les deux approximations E_A est obtenue à partir des énergies de la plus basse orbitale libre des bases [([15]), p. 217] et de la courbe étalon, donnée dans ([15]), p. 134. Ce procédé surestime probablement l'affinité électronique des hétérocycles, sans en changer toutefois l'ordre relatif. Celui-ci est d'ailleurs garanti dans une large mesure par les valeurs des potentiels de réduction polarographique [([17]), ([18])].

TABLEAU I.

	Première approximation.					Deuxième approximation.			
	Guanine.	Adénine.	Cytosine.	Thymine.	Uracil.	G.	A.	C.	U.
I_D	7,8	8,3	8,6	8,3	8,6	7,6	8,4	8,3	9
E_A	−0,5	−0,1	+0,1	−0,2	−0,2	−0,5	−0,1	+0,1	−0,2
$I_D - E_A$	8,3	8,4	8,5	8,5	8,8	8,1	8,5	8,2	9,2

On peut tirer de ces résultats les conclusions principales suivantes :

1° Les deux approximations de calcul conduisent à des résultats très semblables.

2° Les valeurs théoriques des énergies d'activation, obtenues en soustrayant 3,2 eV de $I_D - E_A$ sont en moyenne de l'ordre de 5 eV et donc nettement supérieures aux énergies expérimentales qui sont 1,96 eV pour la guanine, 2,4 eV pour la cytosine et la thymine, 2,6 eV pour l'adénine et 2,72 eV pour l'uracile ([19]). Cette discordance n'est pas très étonnante, étant donné le caractère approximatif du calcul en relation avec des mesures effectuées sur des pastilles et non pas sur des cristaux. En fait, elle se retrouve, en général, bien qu'à un degré moindre, même dans les études faites à propos de la semi-conductivité des hydrocarbures aromatiques ([11]).

3° En revanche, et c'est cette conclusion-là qui nous paraît essentielle, *l'ordre relatif théorique des $I_D - E_A$, donc dans notre approximation des énergies d'activation est très sensiblement parallèle à l'ordre expérimental.* Nous voyons là un fort argument en faveur du mécanisme « donneur-accepteur » de la semi-conductivité présenté ici.

Étendu aux acides nucléiques eux-mêmes ([20]) notre point de vue permet de prévoir que la semi-conductivité de ces polymères biologiques devrait croître avec l'augmentation de la proportion de guanine-cytosine dans leur constitution. Cette prédiction résulte du fait que cette paire a un « pouvoir donneur-accepteur » d'électrons plus grand que la paire adénine-thymine ([21]). (Les quantités $I_D - E_A$ pour ces paires sont égales respecti-

vement à 7,7 et 8,3 eV). Nous voyons là une illustration de plus du caractère plus prononcé des interactions électroniques entre des paires guanine-cytosine qu'entre des paires adénine-thymine dans les acides nucléiques. Cette caractéristique générale, prévisible qu'on considère les interactions par transfert de charges ([21]) ou celles dues aux forces électrostatiques et de dispersion ([22]), peut être considérée comme vérifiée récemment dans une certaine mesure par l'intercalement préférentiel des amino-acridines dans les acides nucléiques entre des paires adénine-thymine adjacente [([23]), ([24])], où la résistance à une telle pénétration doit donc être moindre.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) Ce travail a été exécuté dans le cadre de la Convention 61-FR-134 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie).

([2]) J. Duchesne, J. Depireux, A. Bertinchamps, N. Cornet et J. M. Van der Kaa, *Nature*, 188, 1960, p. 405.

([3]) J. Duchesne, dans *Horizons in Biochemistry* (M. Kasha et B. Pullman éditeurs), Academic Press, New-York, 1962, p. 335.

([4]) D. D. Eley et D. I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 411.

([5]) R. S. Snart, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 754.

([6]) D. D. Eley, dans *Horizons in Biochemistry* (M. Kasha et B. Pullman éditeurs), Academic Press, New-York, 1962, p. 341.

([7]) C. T. O'Konski et M. Shirai, *Biopolymers*, 1, 1963, p. 557.

([8]) C. T. O'Konski, P. Moser et M. Shirai, *Biopolymers Symposia*, no 1, 1964, p. 479.

([9]) C. Y. Liang et E. G. Scalco, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 912.

([10]) G. Mesnard et D. Vasilescu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4177.

([11]) L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 5001.

([12]) J. Kommandeur et F. R. Hall, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 129.

([13]) D. R. Kearns, dans *The structure and Properties of Biomolecules and Biological Systems* (J. Duchesne éd.), Interscience, New-York, 1964, p. 282.

([14]) L. E. Lyons et J. C. Mackie, *Nature*, 197, 1963, p. 589.

([15]) B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley, New-York, 1963.

([16]) A. Pullman et M. Rossi, *Biochim. Biophys. Acta*, 88, 1964, p. 211.

([17]) D. L. Smith et P. J. Elving, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1412 et 2741.

([18]) B. Janik et E. Palecek, *Arch. Biochem. Biophys.*, 105, 1964, p. 225.

([19]) Elles sont toutefois de l'ordre de grandeur de celles obtenues pour les nucléosides : D. D. Eley et R. B. Leslie, *Nature*, 197, 1963, p. 898.

([20]) B. Pullman, dans *Molecular Biophysics* (B. Pullman et M. Weissbluth éditeurs), Academic Press (sous presse).

([21]) B. Pullman et A. Pullman, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 343.

([22]) H. de Voe et I. Tinoco, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 500.

([23]) J. Chambron, M. Daune et C. Sadron, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4867.

([24]) R. K. Tubbs, W. E. Ditmars et Q. Van Winkle, *J. Mol. Biol.*, 9, 1964, p. 545.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Une méthode spectrophotométrique permettant d'étudier séparément les complexes en double et triple hélice formés par les acides polyriboadénylique et polyribouridylique.* Note (*) de MM. **Jean Massoulié** [1], **Richard Blake**, **Lynn Klotz** et **Jacques Fresco** [2], présentée par M. Georges Champetier.

Des travaux antérieurs ont montré que deux sortes de complexes peuvent se former entre le poly A et le poly U [3] : poly (A + U) et poly (A + U + U) [[4], [5]], et nous avons étudié l'influence de la force ionique sur leur stabilité [6]. Il n'avait cependant pas été possible, par une étude spectrophotométrique à 260 mμ, de déterminer les proportions de chacun des complexes dans un mélange. Nous montrons comment l'étude de l'absorption ultraviolette dans la région de 280 mμ permet de résoudre ce problème et d'étudier la dissociation de poly (A + U).

Dissociation thermique du complexe à trois brins poly (A + U + U) [6]. — Le complexe poly (A + U + U) présente une absorption optique à 260 mμ inférieure à celle de ses constituants. Ceci permet d'étudier sa formation ou sa dissociation thermique. Les courbes de dissociation thermique sont de deux types (*fig.* 1) suivant la concentration saline (exprimée en concentration de l'ion sodium, seul cation utilisé). Pour des concentrations salines supérieures à 0,1 MNa$^+$, la courbe ne présente qu'une seule marche, ce qui suggère une dissociation directe, sans intermédiaire stable :



$$\text{poly}(A + U + U) \rightleftharpoons \text{poly}A + 2\,\text{poly}U.$$

En effet, aux températures correspondant au palier supérieur, il n'y a plus aucune interaction entre les polymères.

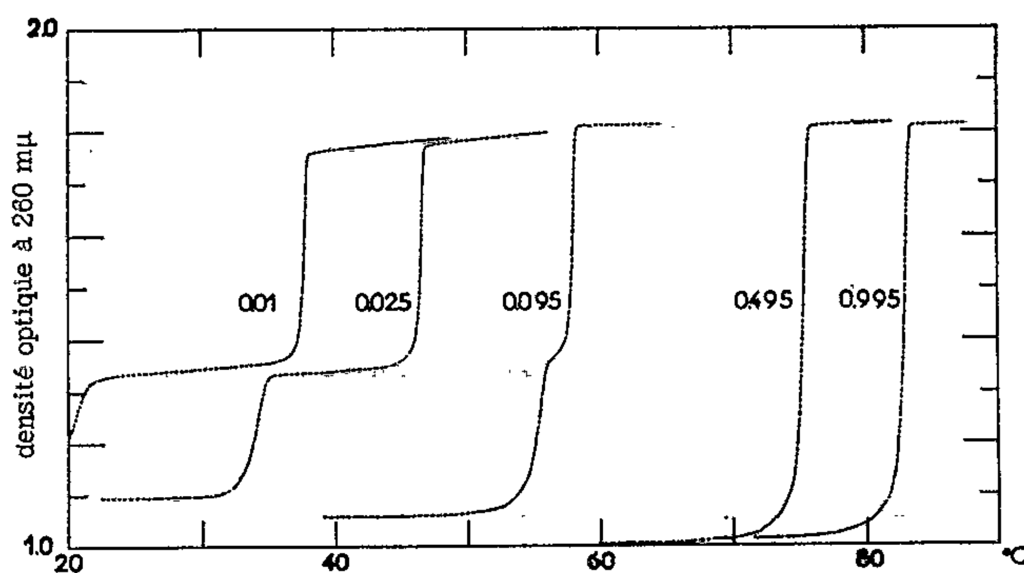
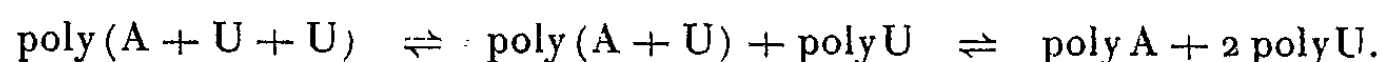


Fig. 1. — Enregistrement de courbes de dissociation thermique du complexe poly (A + U + U) (spectrophotomètre Cary 14, avec porte-cuve thermostaté où la température varie de façon linéaire en fonction du temps). Les courbes n'ont pas été transformées (pas de correction d'expansion thermique). Un mélange concentré des polymères a été dilué 20 fois avec le tampon voulu pour obtenir la concentration saline indiquée (chlorure et cacodylate de sodium à pH 7). Le mélange concentré étant dans 0,1 MNa$^+$, le complexe s'y forme rapidement, alors qu'à force ionique faible la réaction est lente. La concentration finale en nucléotide dans ces expériences est d'environ 2.10^{-4} M. Il a été vérifié que le profil à 0,025 MNa$^+$ est retrouvé pratiquement identique 10 jours après le premier chauffage.

Au contraire, pour des concentrations salines inférieures à 0,1 MNa^+, on observe un palier intermédiaire, ce qui correspond à un domaine de température où seul poly (A + U) est stable, comme le montre la méthode des variations continues ([7]) (courbe de mélanges, obtenue en portant l'extinction optique de mélanges des deux polymères en fonction du taux en nucléotides de l'un d'eux, par exemple le poly U, soit X_U, la concentration totale en nucléotides étant constante).

Le schéma correspondant est donc :



$$\text{poly}(A+U+U) \rightleftharpoons \text{poly}(A+U)+\text{poly}U \rightleftharpoons \text{poly}A+2\,\text{poly}U.$$

Identification des deux complexes au moyen de longueurs d'onde sélectives. — A 260 mμ, l'absorption optique de poly (A + U + U) + poly A est pratiquement égale à celle de 2 poly (A + U) [([5]), ([8])], de sorte que lorsque la méthode des variations continues indique la formation de poly (A + U + U), on ne peut décider si le mélange de composition 1A/1U possède l'une ou l'autre de ces deux configurations, ou une configuration intermédiaire. C'est pourquoi, ayant reconnu que dans certaines conditions poly (A + U + U) se dissocie en passant par le stade intermédiaire poly (A + U) + poly U, il était intéressant de comparer trois spectres d'absorption correspondant aux trois états possibles, c'est-à-dire aux trois paliers de la courbe. Ces spectres présentent des points d'intersection tels que :

à 283 mμ environ :

$$\varepsilon(\text{poly}(A+U+U)) = \varepsilon(\text{poly}A) + 2\varepsilon(\text{poly}U);$$

à 279,5 mμ environ :

$$\varepsilon(\text{poly}(A+U)) = \varepsilon(\text{poly}A) + \varepsilon(\text{poly}U).$$

Il est à noter que la valeur précise de ces longueurs d'onde n'est définie que pour des conditions bien déterminées (force ionique, température). A cause de la pente des spectres à ces longueurs d'onde, il n'est d'ailleurs pas possible d'éliminer complètement la contribution du complexe non étudié.

Ces deux longueurs d'onde sont ainsi sélectives pour chacun des complexes en ce sens que, à 283 mμ par exemple, seul poly (A + U) sera « vu » dans la méthode des variations continues. Les figures 2 *b* et 2 *c* montrent donc sans ambiguïté quel complexe est présent pour chaque composition. C'est ainsi que pour un taux de résidus uraciles X_U inférieur à 1/2, poly (A + U) prédomine, alors que pour X_U supérieur à 2/3 on trouve exclusivement poly (A + U + U).

Il faut remarquer, dans la figure 2 *a* (à 260 mμ), une cassure pour $X_U = 1/2$ qui indique aussi la présence des deux complexes : la coïncidence qui a été mentionnée ([8]) n'est qu'approximative à cette longueur d'onde; mais cet effet n'avait pas été décrit et n'est visible ici que grâce à un grand nombre de points expérimentaux et à une densité optique assez élevée.

Les figures 2 *b* et 2 *c* permettent de calculer les quantités de chacun des complexes dans un mélange. Par exemple, pour $X_U = 1/2$ on trouve 86 % des résidus uraciles engagés dans poly (A+U) et 13 % dans poly (A+U+U). Ceci implique que, d'une part, pratiquement tous les résidus uraciles sont engagés dans l'un ou l'autre complexe et que, d'autre part, une partie du poly A est libre.

Dissociation de poly (A + U) *à force ionique élevée.* — Lorsque le poly (A + U + U) se dissocie en une étape, le complexe poly (A + U) se

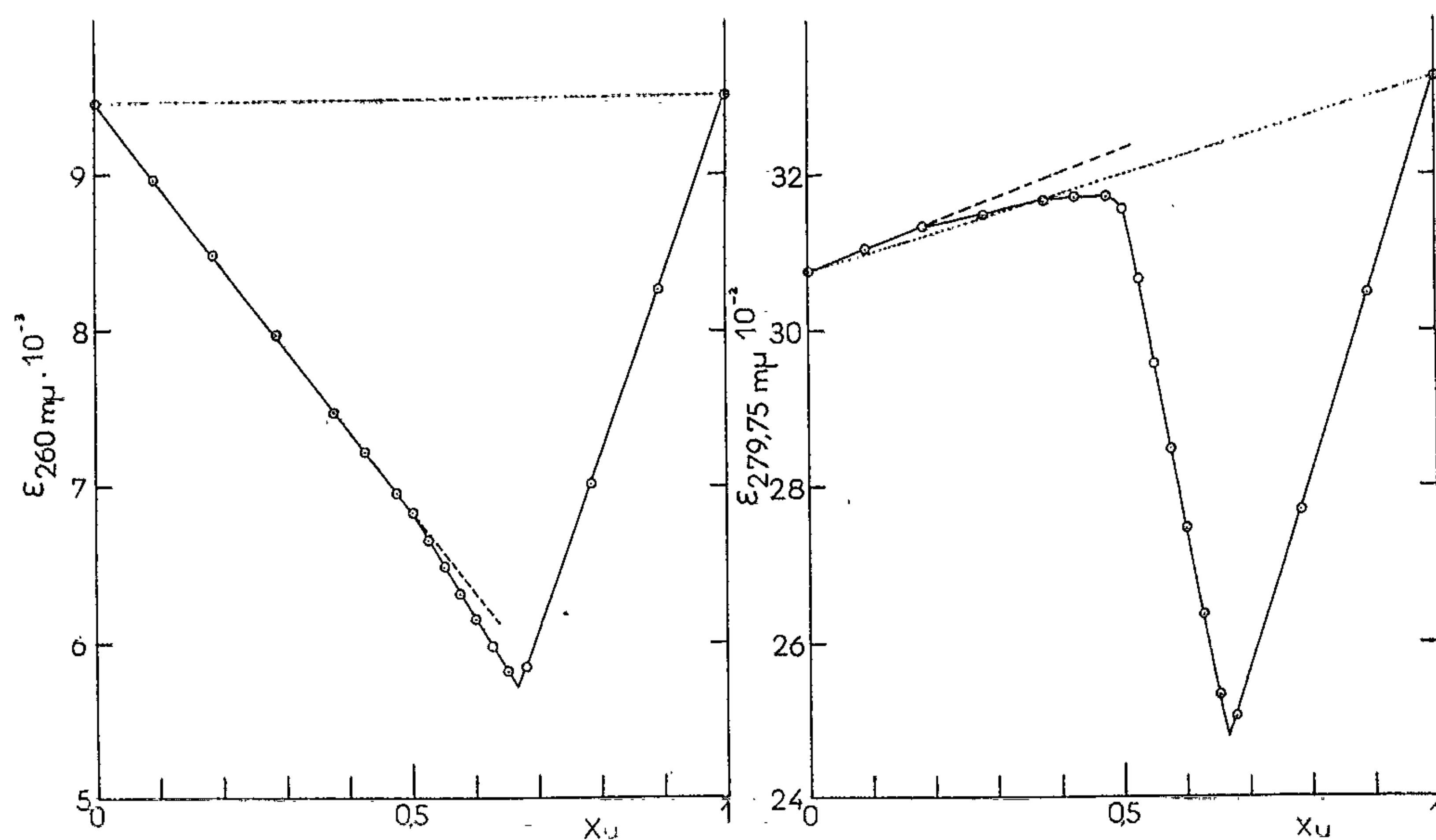


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

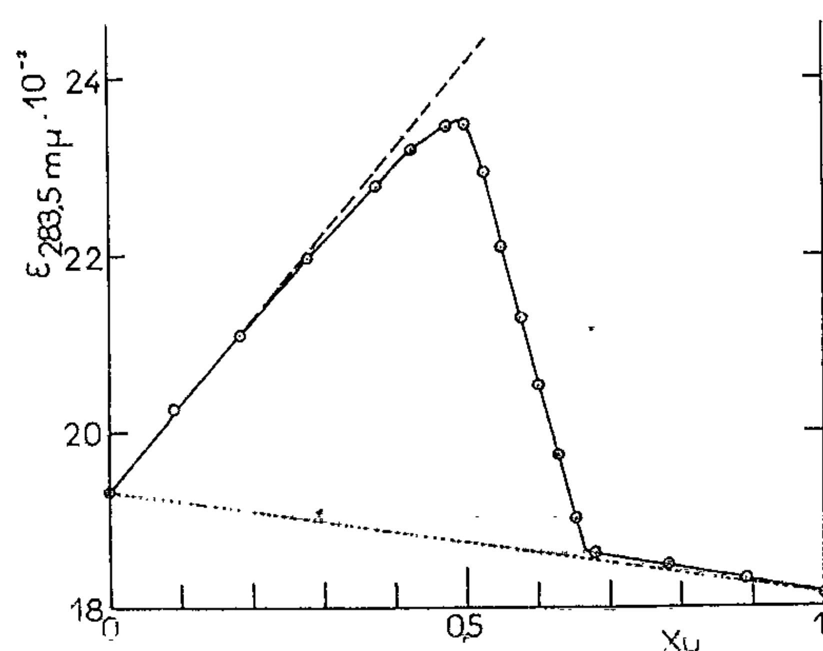


Fig. 2 *c*.

Fig. 2. — Méthode de variations continues appliquée aux mélanges poly A-poly U. La concentration saline est 0,2 MNa^+, pH 7 (tampon acétate de sodium). La formation des complexes est suivie par la variation de densité optique à 260 mμ (2 *a*), 279,75 mμ (2*b*), et 283,5 mμ (2 *c*). Poly (A + U) n'apparaît pas en 2 *b*, de même que poly (A + U + U) en 2 *c* (mis à part de faibles contributions hyperchromiques dans les deux cas). La température de fusion de poly (A + U + U) est de 64°,8. La concentration en nucléotides dans l'expérience est comme pour la figure 1.

dissocie-t-il lui aussi directement, à la même température, ou passe-t-il par un intermédiaire ? Des courbes de dissociation thermique suivies aux deux longueurs d'onde sélectives (*fig.* 3) ont permis de montrer que la dissociation a pour première étape :



$$2\,\text{poly}(A + U) \rightleftharpoons \text{polyA} + \text{poly}(A + U + U).$$

Cette transition est réversible, comme les autres, et il est possible de la caractériser par une température $T_{m2\to3}$ (0,2 MNa^{+} : 59° ; 1,0 MNa^{+} : 46°). Une telle transition a déjà été observée ([9]) par des méthodes de spectroscopie infrarouge.

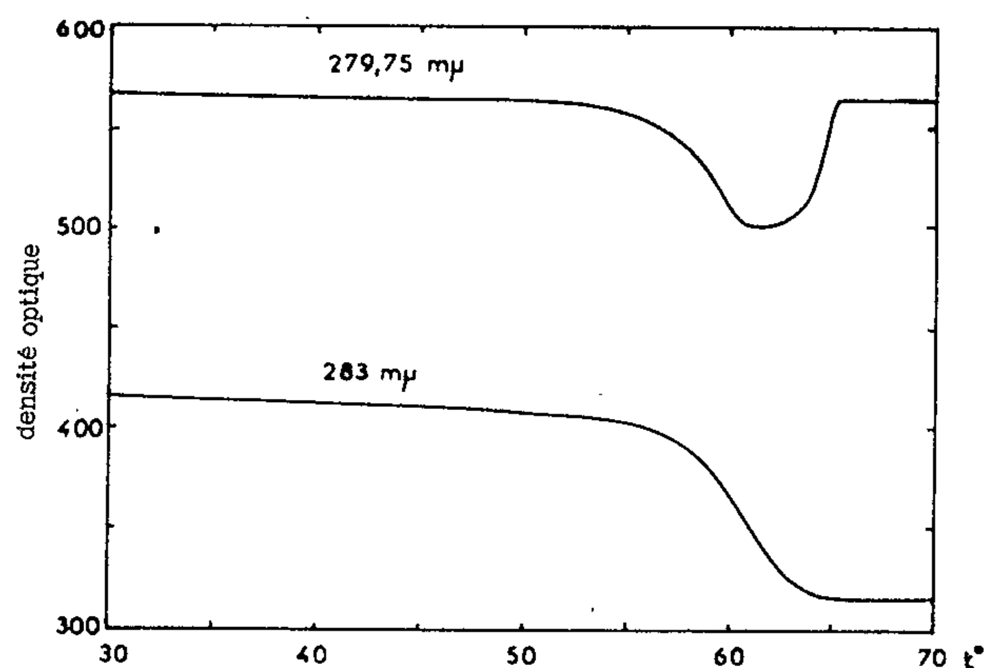


Fig. 3.

Fig. 3. — Courbes de dissociation thermique de poly (A + U) aux deux longueurs d'onde sélectives. Si la transition était directe, aucun changement ne se produirait à $\lambda = 279{,}5$ mμ. Or, on constate une baisse, puis une augmentation de densité optique à cette longueur d'onde. L'augmentation peut être attribuée à la dissociation du poly (A + U + U) puisqu'elle disparaît à $\lambda = 283$ mμ et qu'elle se produit à la température caractéristique de cette transition.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) Institut de Biologie Physicochimique, rue Pierre-Curie, Paris.

([2]) Princeton University, U. S. A.

([3]) Abréviations : poly A et poly U, acides polyadénylique et polyuridylique; poly (A + U) et poly (A + U + U), leurs complexes à deux et trois brins; A et U motifs adénylique et uridylique des polymères. Les rapports stœchiométriques et les coefficients des équations se reportent toujours aux motifs A + U ; ε, absorption spécifique rapportée aux nucléotides; la longueur d'onde est précisée en millimicrons.

([4]) R. C. Warner, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 711.

([5]) G. Felsenfeld et A. Rich, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 457.

([6]) *Cf.* J. R. Fresco dans *Informational Macromolecules* (Vogel, Bryson et Lampen, eds.) Academic Press Inc., New York, 1963, p. 121.

([7]) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113 ; G. Felsenfeld, *Biochim. Biophys. Acta.* 29, 1958, p. 133.

([8]) *Cf.* R. F. Steiner et R. F. Beers, dans *Polynucléotides*, Elsevier, 1961, p. 220.

([9]) H. T. Miles et J. Frazier, *Bioch. Bioph. Res. Comm.*, 14, 1964, p. 129; H. T. Miles, *P. N. A. S.*, 51, 1964, p. 1104.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOCHIMIE. — *Sur le transfert du groupement* -CD_3 *de la méthionine*-CD_3 *au cours de la biosynthèse de l'acide mycophénolique.* Note (*) de Mmes **Ginette Jaureguiberry**, **Gisèle Farrugia-Fougerouse**, MM. **Henri Audier** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Jean Roche.

L'acide mycophénolique (I) produit par *Penicillium brevi-compactum* cultivé sur un milieu contenant de la méthionine-CD_3, est un mélange de trois espèces moléculaires : l'une est non isotopique, la deuxième contient 3D, la troisième contient 6D. Ce résultat semble prouver que, dans ce cas, aussi bien la O-méthylation que la C-méthylation, s'effectuent par un transfert du groupe CD_3 en entier.

Dans deux Communications précédentes ([1]), nous avons montré que dans la biosynthèse de l'acide tuberculostéarique par *Mycobacterium smegmatis* et dans celle de l'ergostérol par *Neurospora crassa*, *deux* seulement des trois atomes de deutérium étaient transférés avec le carbone du méthyle de la méthionine-CD_3.

Tropp, Law et Hayes ([2]) ont montré ensuite que le groupe CD_3 de la méthionine était transféré *en entier* au cours de la biosynthèse du riboside de la thymine à partir de l'uridine par *E. coli*.

Ces résultats permettent d'entrevoir deux mécanismes différents de la C-méthylation par la méthionine :

1° méthylations de doubles liaisons non polarisées ($-CH_2-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-CH_2-$ dans le cas de l'acide oléique, précurseur de l'acide tuberculostéarique et $-\underset{H_2}{C}-\underset{H}{C}=C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ dans le cas du précurseur de l'ergostérol);

2° méthylations de doubles liaisons nucléophiles, c'est-à-dire liées à des atomes donneurs d'électrons [cas de l'uridine, précurseur du riboside de la thymine ([2]), ou des énols, éthers de phénols, etc.] ([3]).

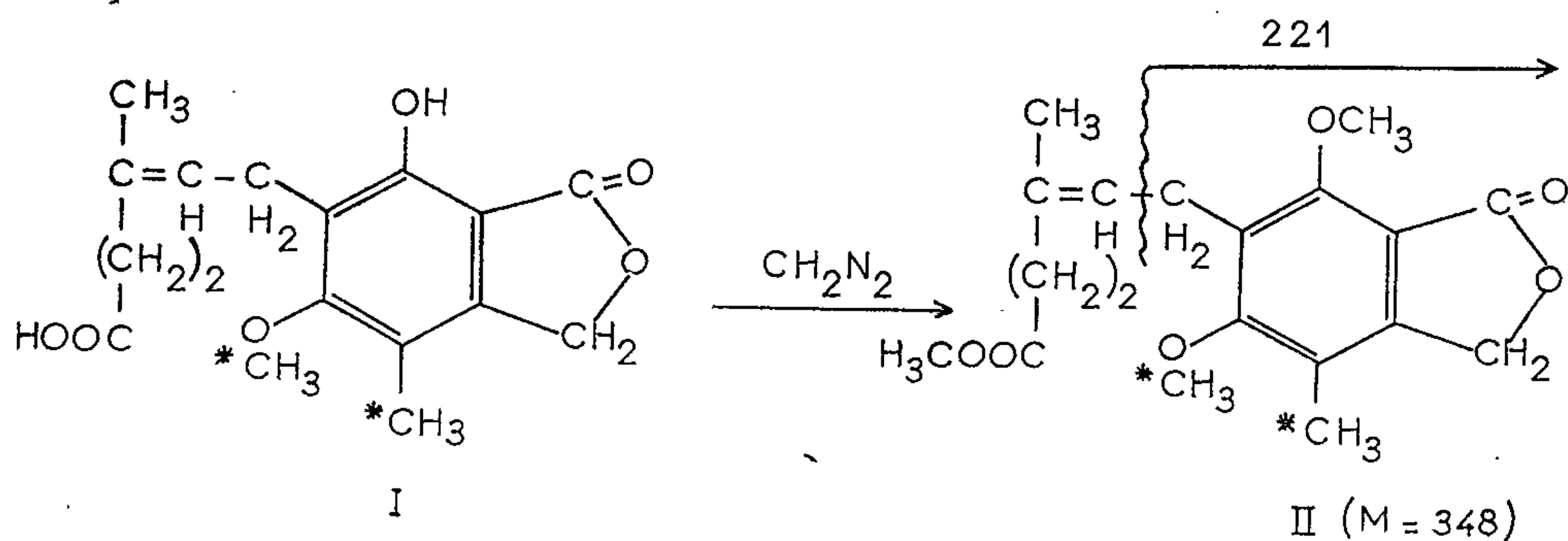
En vue d'approfondir ces questions, il nous a semblé intéressant d'examiner la biosynthèse de l'acide mycophénolique (I). Cette substance, étudiée surtout par Raistrick et coll. ([4]) est un métabolite de *Penicillium brevi-compactum;* Birch et coll. ([5]) en ont précisé la biosynthèse et ont trouvé que le carbone du O-méthyle et le C-méthyle en para du OH phénolique proviennent de la méthionine. [Ces deux groupes sont marqués d'un astérisque dans les formules (I) et (II).]

Le choix de l'acide mycophénolique (I) devait donc nous permettre d'étudier simultanément l'incorporation de deutérium dans un groupe O-méthyle et dans un groupe C-méthyle.

Byerrum et coll. ([6]) ont déjà étudié l'origine des groupes méthoxyles de la lignine et ont montré que dans ce cas de O-méthylation le groupe CH_3

était transféré en entier, comme dans le cas des N-méthylations étudiées par Du Vigneaud et coll. ([7]).

Une souche de *P. brevi-compactum* a été inoculée sur le milieu de Czapek-Dox ([8]) contenant 200 mg de méthionine-CD_3 pour 1,5 l de milieu. Après 15 jours à 24° et sans agitation, le milieu de culture a été concentré sous vide, acidifié à pH 3-4 et épuisé à l'éther. L'extrait éthéré, évaporé à sec, a été chromatographié sur acide silicique. Les éluats au benzène-éther (9 : 1) ont donné par cristallisation dans l'eau de belles aiguilles d'acide mycophénolique (F 139-140°) ne donnant pas de dépression de point de fusion en mélange avec un échantillon authentique d'acide mycophénolique, dû au Docteur C. E. Stickings (Londres).



Après méthylation par le diazométhane, l'éther-ester méthylique (II), F 56-58°, a été soumis à la spectrométrie de masse dans un appareil Atlas CH_4. La figure montre le spectre de l'éther-ester mycophénolique (II). L'examen de ce spectre montre :

1° que le pic moléculaire le plus important est celui à *m/e* 348, correspondant à la masse moléculaire de l'éther-ester (II) de l'acide mycophénolique non deutéré ($C_{19}H_{24}O_6$);

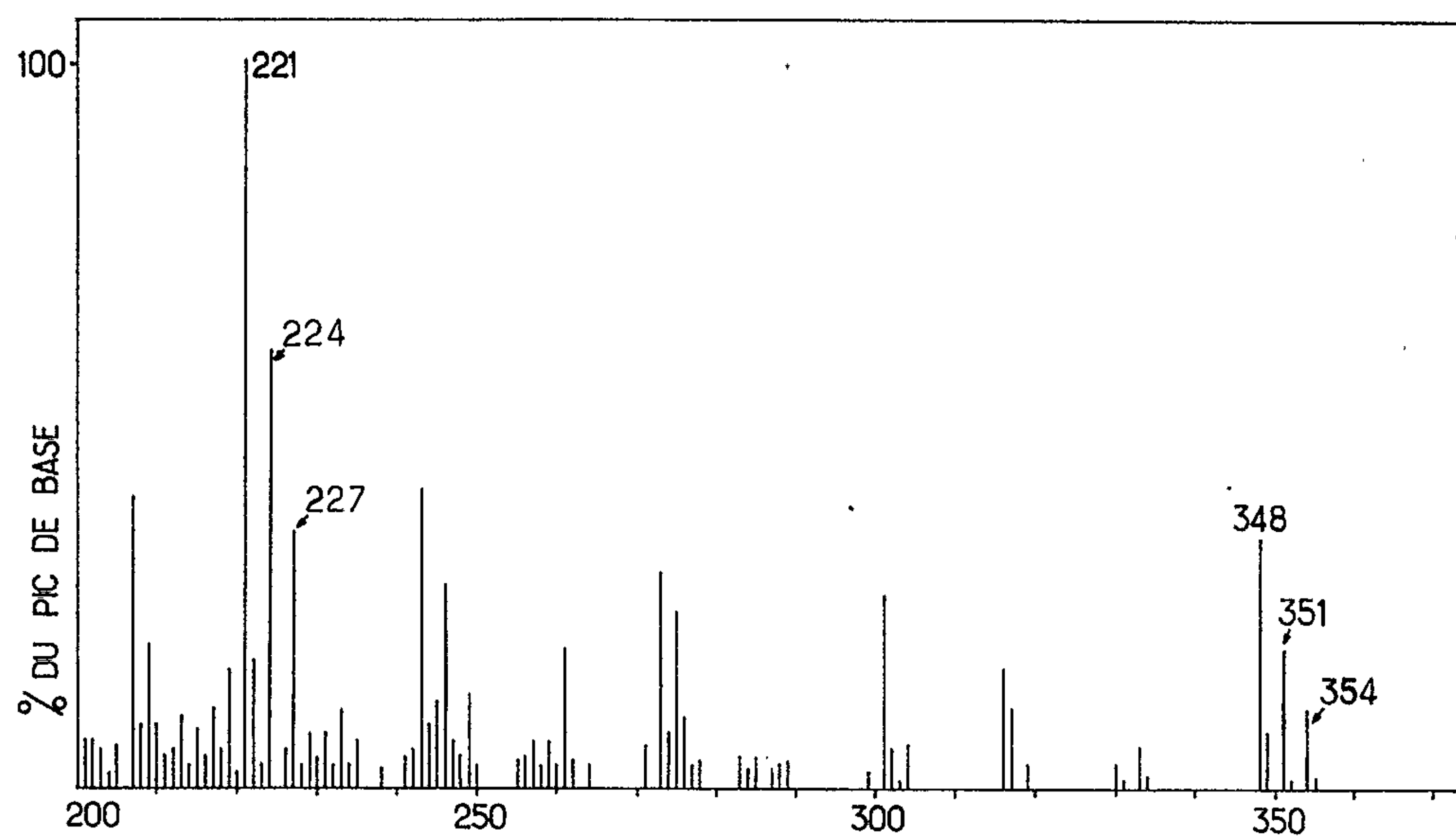
2° que le deuxième pic moléculaire, par intensité, est à $M + 3 = 351$. Ce pic correspond, de toute évidence, à des molécules dont l'un des méthyles provenant de la méthionine est non isotopique (CH_3), l'autre étant isotopique, c'est-à-dire, CD_3; il n'y a pratiquement pas de pic à $M + 2$;

3° que le pic à $M + 6$ est le plus faible des trois pics moléculaires. La proportion des trois pics moléculaires à M, $M + 3$ et $M + 6$ est d'environ 100 : 66 : 35. L'essentiel pour le problème que nous voulions étudier est cependant l'absence totale d'un pic à $M + 5$ qui aurait résulté d'un $-OCD_3 + -CD_2H$. Les pics à $M + 3$ et $M + 6$ sont absents dans le spectre de masse de l'éther-ester (II) de l'acide mycophénolique non deutéré;

4° le spectre de l'éther-ester mycophénolique (II) non deutéré montre un pic intense à 221 correspondant à la partie aromatique [$C_{12}H_{13}O_4$, coupure selon la ligne ondulée, voir formule (II)]. Dans le spectre du dérivé

deutéré il y a, en plus, des pics à 224 et 227, dans les mêmes proportions que les pics à M + 3 et M + 6 mentionnés précédemment.

Nous concluons de ces expériences que, dans le cas de la biosynthèse de l'acide mycophénolique, le groupe —CD_3 de la méthionine-CD_3 est transféré en entier, aussi bien sur l'hydroxyle phénolique, que sur le carbone aromatique en para de l'hydroxyle phénolique libre ([8]).



Spectre de masse de l'éther-ester mycophénolique (II) deutéré, enregistré sur un appareil Atlas Werke CH_4.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) G. Jauréguiberry, J. H. Law, J. A. Mc Closkey et E. Lederer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3587; *Biochemistry*, 1964 (sous presse).

([2]) B. E. Tropp, J. H. Law et J. M. Hayes, *Biochemistry*, 1964 (sous presse).

([3]) Pour des discussions détaillées sur ces mécanismes, *voir* les revues de E. Lederer, *Biochem. J.*, 93, 1964, p. 449; *Experientia*, 20, 1964, p. 473; conférence au 6e *Congrès international de Biochimie*, NewYork, 1964, *I.U.B. Sympos. Ser.* (sous presse).

([4]) P. W. Clutterbuck, A. E. Oxford, H. Raistrick et G. Smith, *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 1441; J. H. Birkinshaw, H. Raistrick et D. J. Ross, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 630.

([5]) A. J. Birch, R. W. English, R. A. Massy-Westropp, M. Slaytor et H. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 365.

([6]) R. Y. Byerrum, J. H. Flokstra, L. J. Dewey et C. D. Ball, *J. Biol. Chem.*, 210, 1954, p. 633; *voir* aussi C. S. Sato, R. Y. Byerrum et C. D. Ball, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 717.

([7]) V. du Vigneaud, J. R. Rachele et A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5131.

([8]) Ce travail a bénéficié des conseils du Docteur J. H. Law (Harvard), d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-02838, ainsi que d'une subvention du Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay, pour l'achat d'isotopes.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Glycosides flavoniques de l'écorce de Citron.* Note (*) de MM. **Jean Chopin**, **Bernard Roux** et Mlle **Andrée Durix**, présentée par M. Marcel Delépine.

Huit nouveaux glycosides flavoniques ont été isolés ou caractérisés dans un extrait d'écorce de Citron : un rhamnoglucoside en 7 de la lutéoline, trois C-glycosides dérivés respectivement de l'apigénine, de la lutéoline et de la diosmétine, un diglucoside-3.5 de la quercétine, un arabinoglucoside en 3 de l'isorhamnétine, un arabinoglucoside en 3 de la limocitrine et un arabinodiglucoside-3 du limocitrol. Ont été également isolés du même extrait le β-sitostérol et les acides paracoumarique, férulique et caféique.

Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous avait décrit l'isolement d'un rhamnoglucoside-6 de l'auréusidine d'un extrait d'écorce de Citron grâce à la rétention préférentielle de ce constituant sur poudre de bois. Nous avons réalisé depuis une analyse systématique des constituants flavoniques obtenus en épuisant à l'alcool l'extrait brut d'écorces de Citron. Devant l'extrême complexité du mélange obtenu, nous avons procédé à un premier fractionnement par précipitation à l'acétate de plomb en milieu neutre, puis en milieu alcalin.

La fraction précipitable en milieu neutre contenant les substances *o*-dihydroxylées a été soumise à une distribution à contre-courant entre le *n*-butanol et l'eau. Les 120 fractions obtenues ont été regroupées en sept après examen chromatographique, et les fractions 2 (tubes 41 à 61), 5 (tubes 81 à 98) et 6 (tubes 99 à 108) chromatographiées en bande sur papier Arches 310 avec l'acide acétique 15 %. Après examen du chromatogramme en ultraviolet, les bandes ont été découpées et éluées par l'alcool à 50 %, puis les éluats lyophilisés.

La fraction 6 donne six bandes de R_f 0,80 (bleue en ultraviolet); 0,60 (noire en ultraviolet); 0,40 (noire en ultraviolet); 0,30, 0,10 et 0,05 (jaunes en ultraviolet).

A partir de la bande R_f 0,80, on isole après traitement par le bicarbonate une fraction soluble et une fraction insoluble, respectivement identifiées à l'*acide caféique* et au *β-sitostérol.*

Bande R_f 0,60 : l'éluat est homogène en chromatographie sur papier Whatman no 1 dans les solvants suivants : eau, R_f 0,25; acide acétique 15 %, R_f 0,60; acide acétique 60 %, R_f 0,73; *n*-butanol-acide acétique-eau (BAW) (4 : 1 : 5), R_f 0,59; sur couche mince de polyamide dans eau-éthanol (3 : 2), R_f 0,62. Le spectre ultraviolet est celui d'une flavone (ou d'un flavonol substitué en 3) possédant en 7 un OH libre et en 5 un OH substitué ([2]) : λ_{max} 262, 353 mμ (éthanol); 282,360 (+CH_3COONa); 278, 364 (+$AlCl_3$); 280, 310, 400 (+C_2H_5ONa). L'hydrolyse acide donnant quercétine et glucose, il s'agit d'un *diglucoside*-3.5 *de la quercétine.*

Bande R_f 0,40 : l'éluat est homogène en chromatographie sur papier Whatman no 1 dans : eau, R_f 0,08; acide acétique 15 %, R_f 0,40; acide

acétique 60 %, R_f 0,70; BAW, R_f 0,47; sur couche mince de polyamide dans eau-éthanol (3 : 2), R_f 0,61. Le spectre ultraviolet est celui d'une flavone possédant en 7 un OH substitué et en 5 un OH libre : λ_{max} 256, 352 mμ (éthanol); 256, 360 (+CH_3COONa); 268, 272, 355, 393 (+$AlCl_3$); 271, 410 (+C_2H_5ONa).

L'hydrolyse acide libérant lutéoline, glucose et rhamnose, il s'agit d'un *rhamnoglucoside-7 de la lutéoline* et la comparaison avec un échantillon de lonicérine récemment isolée de *Lonicera japonica* ([3]) établit leur identité. Le sucre est très probablement le rutinose, comme dans l'ériocitrine ([4]).

Bande R_f 0,30 : la substance est identique au rhamnoglucoside-6 de l'auréusidine précédemment décrit ([1]).

Les bandes R_f 0,05 et 0,10 ont été respectivement identifiées à l'auréusidine et à son glucoside-6, l'auréusine, qui paraissent provenir d'une dégradation spontanée du rhamnoglucoside précédent.

La fraction 5 donne en plus des quatre bandes précédentes de R_f 0,05, 0,10, 0,30 et 0,60 une bande de R_f 0,82, noire en ultraviolet. L'éluat de cette bande présente les propriétés chromatographiques et spectrales de l'*ériocitrine*, déjà isolée du Citron par Horowitz et Gentili ([4]), et l'hydrolyse acide libère effectivement ériodictyol, glucose et rhamnose.

La fraction 2 donne les trois bandes jaunes des aurones, la bande de l'ériocitrine et une bande de R_f 0,62, noire en ultraviolet, virant au jaune brun en présence de NH_3. L'éluat de cette dernière est homogène en chromatographie sur papier Whatman 1 dans : acide acétique 60 %, R_f 0,80; phénol-eau, R_f 0,60; BAW, R_f 0,30. Coloration rose avec Mg + HCl; jaune avec BH_4K + HCl. Le spectre ultraviolet est celui d'une flavone dont le OH en 7 est libre : λ_{max} 275, 350 mμ (éthanol); 284, 392 (+CH_3COONa); 282, 355 (+$AlCl_3$); 285, 420 (+C_2H_5ONa). La substance n'est modifiée ni par hydrolyse acide, même prolongée, ni par hydrolyse enzymatique par l'hémicellulase ou la β-glucuronidase. La fusion alcaline donne phloroglucine et acide protocatéchique. Il s'agit donc vraisemblablement d'un *C-glycoside de la lutéoline*, mais il est différent de l'orientine ([5]) à laquelle nous avons pu le comparer.

D'autre part, la fraction précipitable par l'acétate de plomb en milieu alcalin a été chromatographiée en solution aqueuse sur une colonne de poudre de bois (Solka-Floc) et les éluats par l'eau regroupés en deux fractions. La première, après séparation d'un précipité d'*hespéridine*, est chromatographiée en bande sur papier Arches 310 dans l'acide acétique 5 %, et donne quatre bandes de R_f 0,40 (noire en ultraviolet); 0,58 (bleue en ultraviolet); 0,70 (noire en ultraviolet) et 0,85 (bleue en ultraviolet).

Bande R_f 0,40 : l'éluat est rechromatographié dans BAW et donne six bandes de R_f 0,23, 0,51, 0,61 (noires en ultraviolet); 0,90 et 0,94 (bleues en ultraviolet).

Bande R_f 0,23 : l'éluat est homogène en chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans : eau, R_f 0,22; acide acétique 15 %, R_f 0,63; phénol-eau, R_f 0,71; *n*-butanol-éthanol-eau (BEW) (4 : 1 : 2,2), R_f 0,42. Fluorescence jaune brun en présence de NH_3; coloration jaune avec BH_4K + HCl. Le spectre ultraviolet est celui d'une flavone dont le OH en 7 est libre : λ_{max} 275, 347 mμ (éthanol); 284, 380 (+CH_3COONa); 281, 300, 355 (+$AlCl_3$) : 272, 282, 410 (+C_2H_5ONa). La substance n'est pas modifiée par hydrolyse acide ou enzymatique. La fusion alcaline donne phloroglucine et acide isovanillique. Il s'agit donc d'un C-*glycoside de la diosmétine.*

Bande R_f 0,29 : bien que l'éluat paraisse homogène en chromatographie sur papier Whatman n° 1 dans : eau, R_f 0,33; acide acétique 60 %, R_f 0,73; phénol-eau, R_f 0,61; BEW, R_f 0,45, l'hydrolyse acide donne isorhamnétine, glucose, arabinose et une substance de mêmes R_f que le produit de départ. Il y a donc superposition de deux constituants de même spectre ultraviolet : λ_{max} 274, 335 mμ (éthanol); 283, 375 (+CH_3COONa); 282, 305, 343 (+$AlCl_3$); 285, 340, 408 (+C_2H_5ONa). L'un est un *arabinoglucoside*-3 *de l'isorhamnétine* d'après le spectre ultraviolet et le R_f sur couche mince de polyamide ([6]), l'autre est un C-*glycoside de l'apigénine,* dont la fusion alcaline donne phloroglucine et acide *p*-hydroxybenzoïque et qui est différent de la vitexine, de la saponarétine et du flavonoïde B du germe de blé ([7]).

Bande R_f 0,51 : l'éluat est homogène en chromatographie sur papier mais donne deux taches : R_f 0,42 et 0,55 dans eau-éthanol (3 : 2) sur couche mince de polyamide. Par hydrolyse acide, la première donne la limocitrine et un mélange équimoléculaire de glucose et d'arabinose, la seconde le limocitrol et un mélange glucose-arabinose dans le rapport 2 : 1. D'après R_f et le spectre ultraviolet commun : λ_{max} 276, 347 mμ (éthanol); 284, 382 (+CH_3COONa); 283, 350 (+$AlCl_3$); 282, 390 (+C_2H_5ONa), il s'agit donc d'un *arabinoglucoside*-3 *de la limocitrine* et d'un *arabinodiglucoside*-3 *du limocitrol* dont les aglycones avaient été obtenus à partir du Citron par Horowitz et Gentili ([8]).

Bande R_f 0,61 : correspond à l'hespéridine, de même que la bande R_f 0,70 sur Arches 310 dans l'acide acétique 5 %.

Bandes R_f 0,90-0,94 : constituants majeurs de la bande R_f 0,58 sur Arches 310. Par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice, on en sépare les *acides paracoumarique* et *férulique.*

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) J. Chopin, G. Dellamonica et P. Lebreton, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 534.
([2]) L. Jurd, *in* T. A. Geissman, *The Chemistry of Flavonoïd Compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 107.
([3]) F. Nakaoki, V. Morita et A. Isetani, *Yakugaku Zasshi*, 81, 1961, p. 558.
([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2803.
([5]) L. Hörhammer, H. Wagner et F. Gloggengiesser, *Arch. pharmaz.*, 291, 1958, p. 126.
([6]) E. Egger, *Z. anal Chem.*, 182, 1961, p. 161.
([7]) H. G. C. King, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 1365.
([8]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2183.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action antibiotique de l'α-amino-γ-butyryl-lactone extraite du Pois.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard**, **Nguyen Dat Xuong**, Mlle **Marie-Madeleine Chambre** et M. **Henri Grabowski**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le pouvoir antibiotique de l'α-amino-γ-butyryllactone vis-à-vis de *Saccharomyces cerevisiæ* a permis d'orienter les fractionnements et de démontrer que cette molécule existe naturellement chez le Pois, alors que la L-homosérine est un produit d'hydrolyse.

L'homosérine a été isolée de nombreuses fois à partir des fractions solubles du Pois [(1), (2), (3), (4), (13)]. Son métabolisme a déjà été élucidé chez quelques plantes et microorganismes [(5) à (12)]. Dans toutes les publications, seule l'homosérine a été décrite; par contre, sa lactone a été considérée comme un artéfact apparaissant au cours des fractionnements. Or, nos travaux tendent à démontrer que la forme naturellement existante chez le Pois est la forme lactonisée. En effet, alors que l'homosérine ne possède pas de propriétés antibiotiques, l'α-amino-γ-butyryllactone inhibe la croissance de *Saccharomyces cerevisiæ*; il est donc commode de l'identifier au cours des fractionnements, par un test d'inhibition. Ainsi, toutes nos extractions, par l'eau, par un tampon phosphate 0,067 M, pH 7 et par l'alcool, nous ont toujours donné de l'α-amino-γ-butyryllactone et c'est seulement au cours des fractionnements en milieu alcalin que le taux d'α-amino-γ-butyryllactone baisse rapidement et que l'homosérine apparaît.

Procédé d'extraction. — Les pois sont mis à germer à 26°C. Après 5 à 6 jours de germination, les germes sont séparés des cotylédons et les deux fractions sont traitées séparément; elles sont broyées dans l'éthanol à 90°, filtrées sur étamine, puis sur papier. Le filtrat alcoolique est concentré; son résidu resolubilisé dans un minimum d'eau est amené à pH 2,3 : le précipité colloïdal apparu est éliminé par centrifugation. Le surnageant est purifié sur permutite 50 : l'élution est réalisée par des solutions d'ammoniaque de titre décroissant afin que le pH de l'effluent ne dépasse pas 7,2, l'élution alcaline ayant pour effet d'hydrolyser l'α-amino-γ-butyryllactone. L'effluent est amené à sec, le résidu repris par un minimum d'eau : l'asparagine qui cristallise est récupérée par centrifugation. Au surnageant on ajoute 3 volumes d'éthanol à 90°, puis on entrepose 20 h à + 4°C. La fraction soluble est amenée à sec et le résidu repris par de l'éthanol à 95° bouillant : l'α-amino-γ-butyryllactone cristallise au cours du refroidissement à + 4°C.

Toutes les fractions sont contrôlées quantitativement par chromatographie sur papier dans le système de solvant : butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5). Les chromatogrammes sont révélés chimiquement par la

ninhydrine [14] et biologiquement par la technique de diffusion sur plaques de gélose nutritive préalablement ensemencées avec *Saccharomyces cerevisiæ*.

Propriétés physicochimiques et biologiques. — L'analyse élémentaire, le poids moléculaire, le point de fusion, le spectre infrarouge après inclusion dans KBr [15] et les propriétés antibiotiques de l'α-amino-γ-butyryllactone permettent de distinguer celle-ci de l'homosérine. Par contre, les deux molécules se comportent de la même façon vis-à-vis de la formol-titration et elles ont présenté les mêmes R_f dans tous les systèmes de solvants essayés. Enfin, alors que l'homosérine possède une saveur franchement sucrée, l'α-amino-γ-butyryllactone est légèrement acidulée.

Résultats de l'analyse élémentaire :

a. L-homosérine : théorique %, C 40,33; H 7,62; N 11,76; trouvé %, C 40,1; H 7,8; N 11,9.

b. α-amino-γ-butyryllactone : théorique %, C 47,6; H 6,93; N 13,9; trouvé %, C 46; H 7; N 14,2.

L'analyse au spectrographe de masse indique un poids moléculaire de 101.

Pouvoir rotatoire : L-homosérine : $[\alpha]_D^{26}$ — 8° (H_2O, C = 1); α-amino-γ-butyryllactone $[\alpha]_D^{26}$ — 10° (H_2O, C = 1).

Points de fusion, au bloc Maquenne : L-homosérine, 203°C; α-amino-γ-butyryllactone, 218°C ± 1°.

L'activité antibiotique de l'α-amino-γ-butyryllactone vis-à-vis de *Saccharomyces cerevisiæ* commence à se manifester à 5 mcg et cette substance est facilement titrable par la méthode de diffusion sur plaques de gélose nutritive. Les essais de lactonisation de l'homosérine dans HCl 2 N n'ont pas permis de retrouver l'activité antibiotique.

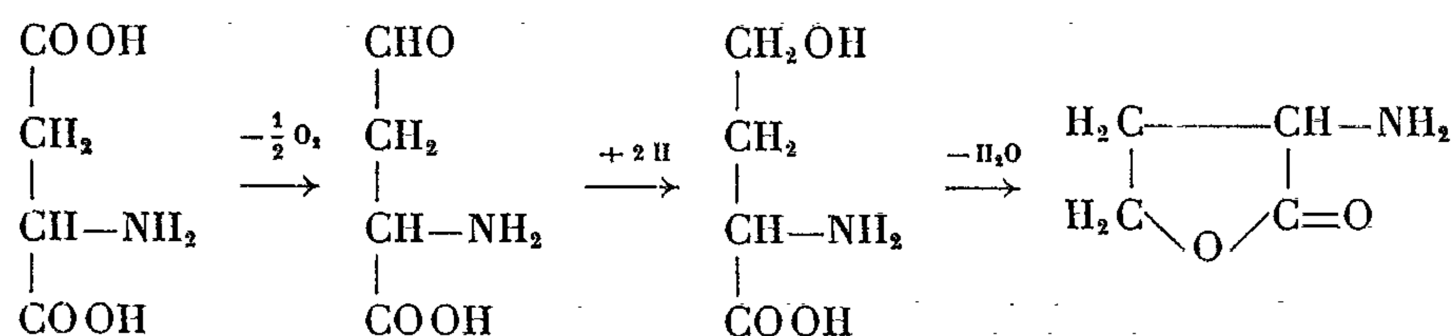
Nous n'avons pas rencontré d'autre microorganisme inhibé par l'α-amino-γ-butyryllactone. L'α-amino-γ-butyryllactone exerce sur *Saccharomyces cerevisiæ* une activité essentiellement fongistatique. En effet, si l'on reprend la levure inhibée et si on la repique sur un milieu neuf, sa croissance repart.

L'homosérine est très bien métabolisée par la levure de bière et peut servir de source azotée exclusive; par contre, ce microorganisme est incapable d'hydrolyser l'α-amino-γ-butyryllactone.

L'α-amino-γ-butyryllactone est très lentement assimilée par la levure de bière; elle ralentit la métabolisation des sucres et des acides aminés ajoutés simultanément et diminue la synthèse protéique (de 30 à 50 %). Au microscope, aucune altération ne peut être décelée chez les levures inhibées.

Biosynthèse de l'α-amino-γ-butyryllactone chez le Pois. — Lorsqu'on fait germer des pois en présence de doses toxiques de 2-(4'-thiazolyl) benzimidazole (400 à 500 mg/100 g de pois secs), on observe une diminution

sensible du taux d'α-amino-γ-butyryllactone et l'on décèle des doses 3 à 4 fois plus élevées d'acide aspartique et d'asparagine. Cette observation nous a suggéré le schéma de biosynthèse suivant :



L'actinomycine D qui perturbe pourtant très sévèrement la germination du Pois, n'influe nullement sur la biosynthèse de l'α-amino-γ-butyryllactone.

Discussion. — Au cours de la germination, 70 à 80 % de l'azote aminé du Pois se trouve sous forme d'α-amino-γ-butyryllactone. Cette molécule semble constituer une réserve en azote aminé soluble à partir duquel sont construits tous les acides aminés du Pois. Au cours de toute la vie de la plante, l'α-amino-γ-butyryllactone reste de loin l'acide aminé le plus important; toutefois, il ne constitue alors qu'environ 50 % de l'azote aminé libre.

Dans la plantule en voie de croissance, les taux d'α-amino-γ-butyryllactone sont importants et c'est au cours de la maturation que cet acide aminé disparaît progressivement par un processus vraisemblablement inverse de celui observé pendant la germination.

Alors que Virtanen et coll. ([4]) signalent la présence d'homosérine dans les peptides solubles du Pois, cette molécule n'est pas présente dans les protéines constitutionnelles de la graine et de la plante; par contre, nous décelons dans celles-ci un acide aminé, n'existant pas à l'état libre chez le Pois et qui pourrait être l'acide α-amino-δ-hydroxyvalérique décrit par Thompson et coll. ([13]).

Nous avons identifié l'α-amino-γ-butyryllactone dans toutes les variétés de Pois analysées ainsi que dans les vesces.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) J. K. Miettinen, S. Kari, T. Moiso, M. Alfthan et A. I. Virtanen, *Suomen Kemistilehti*, B, 26, 1953, p. 26.

([2]) A. I. Virtanen, A. M. Berg et D. Kari, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1423.

([3]) A. M. Berg, S. Kari, M. Alfthan et A. I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 358.

([4]) A. I. Virtanen et J. K. Miettinen, *Biochem. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 181.

([5]) H. J. Teas, N. H. Haurowitz et M. Fling, *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 651.

([6]) M. Fling et N. H. Haurowitz, *J. Biol. Chem.*, 190, 1951, p. 277.

([7]) S. Black et N. G. Wright, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 27 et 39.

([8]) H. Kihara, J. M. Prescott et E. E. Snell, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 497.

([9]) Y. Matsuo, M. Rothstein et D. M. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 221, 1956, p. 679.

([10]) J. H. JOHNSTONE, *Biochem. J.*, 64, 1956, XXI.
([11]) G. D. KALYANKAR, M. IKAWA et E. E. SNELL, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1175.
([12]) L. FOWDEN et M. BRYANT, *Biochem. J.*, 70, 1958, p. 626.
([13]) J. F. THOMPSON, C. J. MORRIS et G. E. HUNT, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 1122.
([14]) T. STARON, CL. ALLARD, M. M. CHAMBRE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1630.
([15]) La bande à 3 000 cm^{-1} est caractéristique de l'homosérine et ne figure pas dans le spectre de la lactone.

(*Service de Biochimie de la Station centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise*
et *Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Remaniements effectués au niveau digestif et au niveau des réserves adipeuses de la structure des triglycérides après administration au Rat d'un régime à base d'huile de coprah.* Note (*) de M. **Jean Bézard** et Mme **Jacqueline Clément** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

On détermine la structure des triglycérides par la méthode enzymatique. L'acide laurique est prépondérant en position β dans les triglycérides de coprah; la proportion de laurique en cette position dans les triglycérides va décroissant de la lumière intestinale aux chylomicrons et aux réserves adipeuses où il prédomine alors en positions α et α'. Dans le tissu adipeux, l'acide laurique se substitue aux acides insaturés, surtout à l'oléique.

Dans des expériences où l'on administre à des rats des glycérides comportant des chaînes internes caractéristiques, saturées ou insaturées (2), ou bien des glycérides de synthèse contenant des acides gras marqués en position connue (3), il a été montré que les triglycérides (TG) de la lymphe ont une structure très voisine de celle des TG du régime et en particulier que les positions β des TG ingérés et de ceux de la lymphe sont occupées en grande partie par les mêmes acides gras.

Comme nous avions observé que les TG de l'huile de coprah comportaient un pourcentage important d'acide laurique en position β, il nous a paru intéressant d'étudier la composition et la structure des TG présents dans la lumière et la muqueuse intestinales, ainsi que dans les chylomicrons lymphatiques chez le Rat qui reçoit un repas contenant de l'huile de coprah. Une étude analogue a été effectuée sur les glycérides des tissus de réserves après administration prolongée d'un régime identique.

Des rats Wistar reçoivent un régime de base sans graisse additionné de 20 % d'huile de coprah. Après un repas unique, on prélève la muqueuse intestinale 30 mn plus tard (la lumière intestinale ayant été rincée par 30 ml de sérum physiologique) ou bien on recueille la lymphe pendant 24 h; dans l'étude du tissu adipeux, ce régime est donné *ad libitum* pendant quatre semaines. Après extraction à froid des lipides des divers échantillons (dans le cas de la lymphe, on isole au préalable les chylomicrons) on sépare les TG par chromatographie sur colonne d'acide silicique avant de les soumettre à l'hydrolyse pancréatique pour déterminer leur structure. On sépare ensuite les produits de la lipolyse en particulier les monoglycérides (MG) par chromatographie combinée sur colonne et sur couches minces. Les acides gras des diverses fractions sont butylés avant d'être séparés par chromatographie gaz-liquide.

L'examen du tableau ci-après permet de faire les constatations suivantes :

1° *Structure des TG du coprah.* — L'acide laurique qui représente près de la moitié des acides gras totaux est placé de façon prépondérante en

position 2 (59 %). On peut faire quelques réserves sur cette valeur puisque le coprah comporte un taux important (20 % environ) d'acides plus courts que le C 12 et que ces acides gras sont susceptibles d'être libérés préférentiellement [(4), (5), (6)], quelle que soit leur position; cependant, on a montré (7) que cette restriction relative aux acides courts ne s'applique pas à l'acide laurique; de plus, nous avons vérifié dans le cas des TG de la muqueuse et des chylomicrons qui sont riches en laurique, mais ne comportent pas d'acides plus courts, que les TG restant dans le milieu de lipolyse après incubation ont la même composition qu'au départ.

RÉSULTATS.

Taux de C 12 *dans les TG et dans les MG* (*) *issus de leur lipolyse.*

	Huile de coprah.		Lumière intestinale.		Muqueuse intestinale.		Chylomicrons lymphatiques.		Tissu adipeux périrénal.	
	TG.	MG.	TG.	MG.	TG.	MG.	TG.	MG.	TG.	MG.
Pour 100 en moles de C 12.......	46,8	83,2	37,2	60	52,5	60	41,7	41,3	19,5	10,7
Proportion de C 12 en position 2...	59		53		38		33		18	

La proportion de C 12 en position 2 est calculée (8) selon le rapport

$$\frac{\text{Pour 100 en moles de C 12 dans les MG} \times 100}{\text{Pour 100 en moles de C 12 dans les TG} \times 3}.$$

(*) Dans le cas de la lumière intestinale, il s'agit des TG et MG présents dans le milieu.

Nos résultats concernant la localisation préférentielle du C 12 en position 2 confirment ceux de Coleman obtenus de façon différente (9).

2° *Remaniements de la structure des TG pendant la digestion et l'absorption.* — Nous voyons que la proportion de C 12 en position centrale dans les TG diminue régulièrement de la lumière (53), à la muqueuse (38) et aux chylomicrons (33).

Si l'on compare la proportion de C 12 dans les chaînes internes des TG lymphatiques et des TG ingérés, on constate que la structure originale de ces derniers est moins bien conservée que dans les expériences de Savary et coll. (2) et de Mattson et Volpenheim (3) faites avec des graisses à acides longs. Dans nos expériences en effet, la proportion de laurique en position β de 59 % au départ diminue sensiblement dans les TG lymphatiques (33 %); c'est-à-dire que cet acide est réparti également sur les trois positions. Ceci tient sans doute à la facilité d'hydrolyse de la monolaurine au niveau intestinal (10).

Il est curieux de noter aussi que le taux de C 12 est plus élevé dans les TG de la muqueuse que dans les TG ingérés. Ce phénomène peut s'expliquer, pensons-nous, par la disparition des acides plus courts et par les résultats obtenus récemment par Clément et Paris (10) dans des

expériences faites sur des segments d'intestin *in situ* avec de la monolaurine marquée sur le glycérol. Ces auteurs ont en effet vu d'une part que la monolaurine pénètre rapidement dans la muqueuse et d'autre part qu'elle est hydrolysée en partie dans les cellules intestinales; les molécules d'acide laurique ainsi libérées, s'ajoutant à celles provenant de l'hydrolyse intraluminaire par la lipase pancréatique (situées alors en position α et α') fournissent des radicaux acyles en C 12 permettant ainsi la resynthèse de TG à forte proportion de laurique.

3° *Structure des TG des tissus de réserves.* — Dans ceux-ci l'acide laurique est localisé préférentiellement en position externe; selon notre mode de calcul, 18 % seulement du C 12 total sont en position centrale.

Étant donné que les TG lymphatiques ont encore une proportion de laurique assez élevée en position 2, on assiste donc à un remaniement important de la structure des TG au niveau des réserves et l'on peut penser, en accord avec Rodbell (11) que les TG circulants sont hydrolysés complètement avant leur resynthèse et dépôt dans le tissu adipeux.

Signalons, que lorsque le taux de C 12 augmente, cet acide se substitue principalement à l'oléique dans la molécule de TG, les proportions en position 2 de ces deux acides variant en sens inverse : dans les TG de coprah cette proportion est de 59 pour le C 12 et de 19 pour le C 18 : 1, tandis que dans les TG des réserves, elle est de 20 et 50 % respectivement pour ces deux acides.

L'organisme du Rat synthétise donc ses graisses de dépôt selon la structure classique des TG, c'est-à-dire : « saturé-insaturé-saturé » sans faire d'exception pour l'acide saturé à 12 atomes de carbone comme cela semble être le cas pour le coprah. Si ce type de structure n'apparaît pas dès la muqueuse intestinale, c'est que les TG de coprah ne sont pas hydrolysés en totalité et que l'empreinte de la structure des TG ingérés persiste à un certain degré jusque dans les TG de chylomicrons.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) Travail exécuté au Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.

(2) P. Savary, M. J. Constantin et P. Desnuelle, *Biochim. Biophys. Acta*, 48, 1961, p. 562.

(3) F. H. Mattson et R. A. Volpenheim, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 53.

(4) B. Entressangles, L. Pasero, P. Savary et P. Desnuelle, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 43, 1961, p. 581.

(5) G. Clément, J. Clément et J. Bézard, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 8, 1962, p. 238.

(6) B. Entressangles, P. Savary, M. J. Constantin et P. Desnuelle, *Biochim. Biophys. Acta*, 84, 1964, p. 140.

(7) P. Savary et P. Desnuelle, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 349.

(8) F. H. Mattson et R. A. Volpenheim, *J. Lipid Res.*, 2, 1961, p. 58.

(9) M. H. Coleman, *J. Amer. Oil Chemist Soc.*, 38, 1961, p. 685.

(10) G. Clément et R. Paris, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6006.

(11) M. Rodbell, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1613.

(Laboratoire de Physiologie, Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'or.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chimie des 2.5-anhydrides de sucres. Synthèse de l'amino-1 désoxy-1 anhydro-2.5 D-ribitol.* Note (*) de MM. **Jacques Defaye** et **Dov Stephan Gero**, présentée par M. Jean Roche.

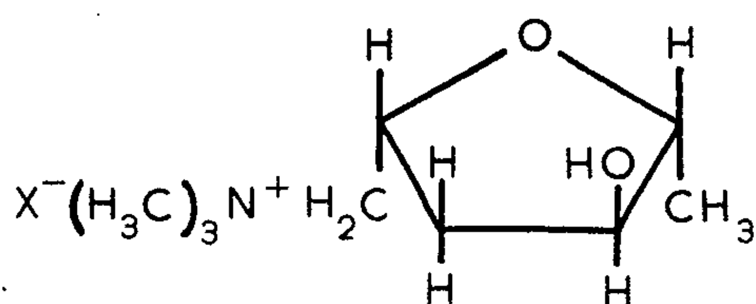
Description de la préparation de l'amino-1 désoxy-1 anhydro-2.5 D-ribitol (II) à partir de l'anhydro-2.5 D-ribitol.

Les dernières années ont amené la découverte d'un nombre important d'aminosucres nouveaux [(1), (2)]. Il est cependant une catégorie de sucres aminés dont l'étude ne semble pas jusqu'ici avoir été abordée : les amino désoxy 2.5-anhydrosucres et polyols. Rappelons cependant que l'alcaloïde muscarine (I) dont les propriétés pharmacologiques ont été à l'origine d'un grand nombre d'études pleines d'intérêt, possède le squelette d'un amino-1 désoxy-1 anhydro-2.5 polyol substitué (3). Bien qu'ayant été l'objet d'âpres controverses durant plus d'un siècle, il ne semble pas que ce sujet ait stimulé la recherche vers des composés analogues.

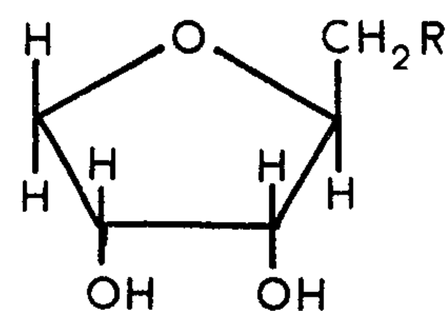
Dans le cadre de nos travaux sur les propriétés chimiques et l'activité biologique de certains anhydrides de sucres en 2,5 [(4), (5)], nous avons été amenés à entreprendre la préparation de dérivés aminés de cette classe particulière d'anhydrides de sucres.

Nous décrivons, dans la présente Note, la synthèse de l'amino-1 désoxy-1 anhydro-2.5 D-ribitol (II).

Nous sommes partis de l'anhydro-2.5 D-ribitol (III) récemment décrit par l'un de nous (4).



I



II, R = NH2
III, R = OH

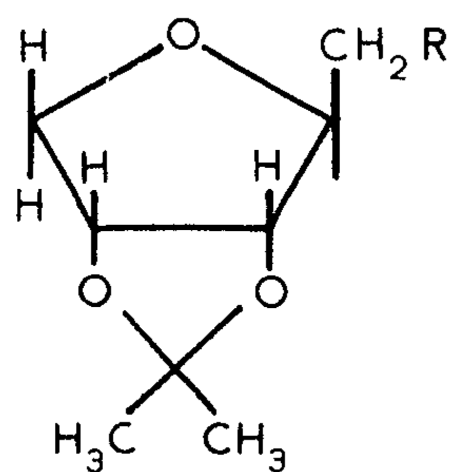
Par traitement de ce composé dans l'acétone en présence de sulfate de cuivre sec, nous avons obtenu l'isopropylidène-3.4 anhydro-2.5 D-ribitol (IV) sous forme d'un liquide mobile; $\text{É}_{5.10^{-3}}$ 60-62°; n_D 1,4551; $[\alpha]_D^{25} - 40°,1$ (méthanol; $c = 1,3$).

L'introduction d'un groupe aminé sur le carbone en 1 de l'isopropylidène-3.4 anhydro-2.5 ribitol a été effectuée selon la méthode usuelle faisant intervenir la tosylation de (IV), déplacement du groupe tosyle

par l'ion nucléophile azide, suivi d'une hydrogénation catalytique de l'azide formé (VI).

Le traitement de l'isopropylidène-3.4 anhydro-2.5 D-ribitol par le chlorure de tosyle dans la pyridine, nous a fourni en rendement quantitatif un sirop incolore, qui — bien qu'homogène par chromatographie sur plaque de gel se silice [6], — n'a pu être obtenu sous forme cristalline. Le spectre de R. M. N. de ce composé, qui montre un doublet d'intensité 2 à $\delta = 1{,}35 - 1{,}52 . 10^{-6}$ correspondant au groupement isopropylidène, et un singlet d'intensité 1 à $\delta = 2{,}42 . 10^{-6}$ dû au méthyle du groupe tosyle, est en accord avec la formule attendue (V).

On sait que les tosylates d'alcools primaires sont aisément déplacés par l'ion azide [7].



IV, R = OH
V, R = OTs
VI, R = N_3
VII, R = NH_2
VIII, R = NH–C_6H_3–NO_2 (NO_2)

Dans nos premiers essais, nous avons donc opéré en milieu acétonique aqueux à 80° pendant 60 h, la réaction étant suivie par chromatographie sur plaque de gel de silice [6]. Nous avons constaté que, sous ces conditions, l'azide attendu se formait en faibles quantités. Cependant, par chauffage du tosylate (V) en présence d'azothydrate de soude en milieu eau-méthoxy-2 éthanol à 126° pendant 16 h, nous avons obtenu l'azido-1 désoxy-1 isopropylidène-3.4 anhydro-2.5 D-ribitol (VI) en bon rendement, sous forme d'une huile incolore distillable sans décomposition; $\text{É}_{5.10^{-4}}$ 62-65°; n_D^{23} 1,4645; $[\alpha]_D^{23} - 46°$ (chloroforme : $c = 0{,}5$).

Le spectre infrarouge montre une bande intense à 2100 cm^{-1} caractéristique du groupement azide. Le spectre de R. M. N. [8] de ce composé établi dans $CDCl_3$ montre le doublet à $\delta = 1{,}35 - 1{,}52 . 10^{-6}$, imputable au groupement isopropylidène.

On relève à 250 c/s la présence d'un doublet de triplets attribuables à l'hydrogène en 2 couplé avec H-1 et H-3. Les constantes de couplage $J_{2,3} = 2{,}1 \pm 0{,}2$ c/s et $J_{1,2} = 5{,}2 \pm 0{,}2$ c/s sont voisines de celles trouvées pour des composés analogues [5] et montrent que la stéréochimie du carbone en position 2 de l'azido-1 désoxy-1 isopropylidène-3.4 anhydro-2.5 D-ribitol est la même que celle de l'anhydroribitol de départ.

Nous ne pensons pas, par conséquent, qu'une substitution impliquant la participation du groupement vicinal du genre observé par Goutarel

et coll. (9) avec l'ion azide ait pu intervenir dans notre cas, puisque une telle réaction aurait conduit à l'extension du cycle (10). La stéréochimie de l'hydrogène en 2 n'aurait de ce fait pu être conservée.

L'azido-1 désoxy-1 isopropylidène-3.4 anhydro-2.5 D-ribitol (VI) hydrogéné en présence d'oxyde de platine d'Adams à température et pression ordinaires, nous a fourni l'amino-1 désoxy-1 isopropylidène-3.4 anhydro-2.5 D-ribitol (VII) en rendement quantitatif. Ce composé est homogène par chromatographie sur papier (11). Le spectre infrarouge montre l'absence complète de la bande à 2100 cm^{-1} attribuable à l'ion azide.

Nous avons caractérisé ce composé aminé par le dérivé DNP (VIII) cristallin qu'il fournit avec le fluorodinitro-2.4 benzène : aiguilles jaunes (éthanol), F 144,5-145°,5, $[\alpha]_D - 63°,6$ (chloroforme : $c = 0,420$).

L'amino-1 désoxy-1 anhydro-2.5 D-ribitol (II) a été obtenu sous forme de son chlorhydrate par hydrolyse en milieu acide chlorhydrique aqueux du composé (VII). Poudre incolore, F 164-168°; $[\alpha]_D^{25} - 79°$ (eau : $c = 0,442$); R_f 0,19 (11).

Les réactions avec la ninhydrine et l'acide periodique sont fortement positives [(12), (13)].

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) J. D. DUTCHER, *Advances in Carbohydrate Chem.*, 18, 1963, p. 259.

(2) W. G. OVEREND, *Jubilee Memorial Lecture* (*Chem. and Ind.*, 1963, p. 342).

(3) S. WILKINSON, *Quart. Rev.*, 15, 1961, p. 153. C. H. EUGSTER, *Advances in Organic Chem.*, II, éd. R. A. Raphael et coll., Interscience pub., NewYork, 1960, p. 427.

(4) Communication précédente, *voir* : J. DEFAYE, *Bull. Soc. chim.*, 1964 (sous presse).

(5) J. DEFAYE, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 999.

(6) Solvant benzène-méthanol (92 : 8).

(7) F. CRAMER, H. OTTERBACH et H. SPRINGMANN, *Ber.*, 92, 1959, p. 384.

(8) Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) a été établi à la fréquence de 60 Mc sur spectrophotomètre Varian A-60, par Mme L. Allais et interprété par M. P. Laszlo. Les déplacements chimiques sont exprimés en δ, ou coups par seconde et sont comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence.

(9) R. GOUTAREL, A. CAVE, L. TAN et M. LEBŒUF, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 646.

(10) D. GAGNAIRE et M. LECLERQ, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 721.

(11) Solvant butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5), papier Whatman n° 1.

(12) Les composés décrits dans ce travail ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

(13) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique auprès du Premier Ministre; Comité de Biologie moléculaire; Convention n° 61-FR-172.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des métaux sur la lévane-sucrase de* B. subtilis. Note (*) de MM. **André Delobbe** et **Raymond Dedonder**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La lévane-sucrase pure de *B. subtilis* est très rapidement désactivée par la chaleur à 49°. Un certain nombre de métaux, dont le fer III, la rend thermostable. Le fer III agit en deux endroits de la molécule : en un point il la rend thermostable; en un autre (indépendant du site fixant le saccharose car la production de glucose n'est pas affectée par le fer III), il intervient dans la synthèse des lévanes.

Après avoir constaté le rôle du fer III dans la biosynthèse de la lévane-sucrase (LS) (glucose → lévane β-D-fructosyl-transférase) par *B. subtilis* [1], nous avons examiné l'action de cet élément et de différents autres cations métalliques sur l'enzyme pur [2]. Nous avons montré qu'un certain nombre de cations, dont le fer III, protège l'enzyme de la désactivation thermique et que le fer III intervenait dans la synthèse des lévanes.

L'enzyme pure employée dans ces expériences a été obtenue par chromatographie sur colonne d'hydroxylapatite [2]. Le dosage de l'activité enzymatique décrit dans [2] a été légèrement modifié : il est fait en tampon phosphate 0,05 M à pH 6 sans addition de lévanes initiateurs. Tous les dosages de glucose sont faits colorimétriquement à l'aide de la glucose oxydase.

La courbe 1 de la figure 1 montre la cinétique de désactivation de l'enzyme pure à 49°; cette courbe se décompose en deux droites de pentes différentes, ce qui indique une hétérogénéité de nos préparations; la plus grande partie est thermolabile tandis qu'une faible partie est thermorésistante. Cette thermorésistance est liée à la présence d'un cation métallique car la dialyse pendant 16 h d'une préparation enzymatique contre des complexants des métaux comme l'éthylène diamine tétraacétate de sodium (EDTA) 10^{-3} M en tampon phosphate 0,05 M, pH 6, ou le citrate de sodium 0,05 M, pH 6, fait diminuer la proportion d'enzyme thermostable, comme le montre la courbe 2 de la figure 1.

Au cours de la purification, la lévane-sucrase ne devient désactivable à 49° qu'après passage sur colonne d'hydroxylapatite : pendant les stades antérieurs de purification l'activité LS ne subit aucune désactivation à 49° pendant 1 h. Cette thermostabilité est encore liée à un cation métallique car une dialyse analogue à celle décrite plus haut rend les préparations désactivables comme l'enzyme purifiée.

La figure 2 montre le rôle protecteur contre la désactivation thermique à 49° de différents sels métalliques (contenant moins de 0,01 % d'impuretés ferriques) ajoutés extemporanément à la concentration de 10^{-3} M à environ 1 U/ml d'enzyme. Les phosphates d'aluminium et de fer et le

citrate ammoniaco-ferrique en tampon phosphate 0,05 M, pH 6, assurent une protection totale pendant 4 h. Dans l'ordre d'efficacité décroissante : le citrate ammoniaco-ferrique en tampon acétate 0,05 M, pH 6; le phosphate de zinc en tampon phosphate 0,05 M, pH 6; le sulfate d'aluminium en tampon acétate 0,05 M, pH 6, assurent une protection partielle. Les sels de manganèse, chrome, cobalt, nickel, calcium, magnésium n'ont aucun rôle.

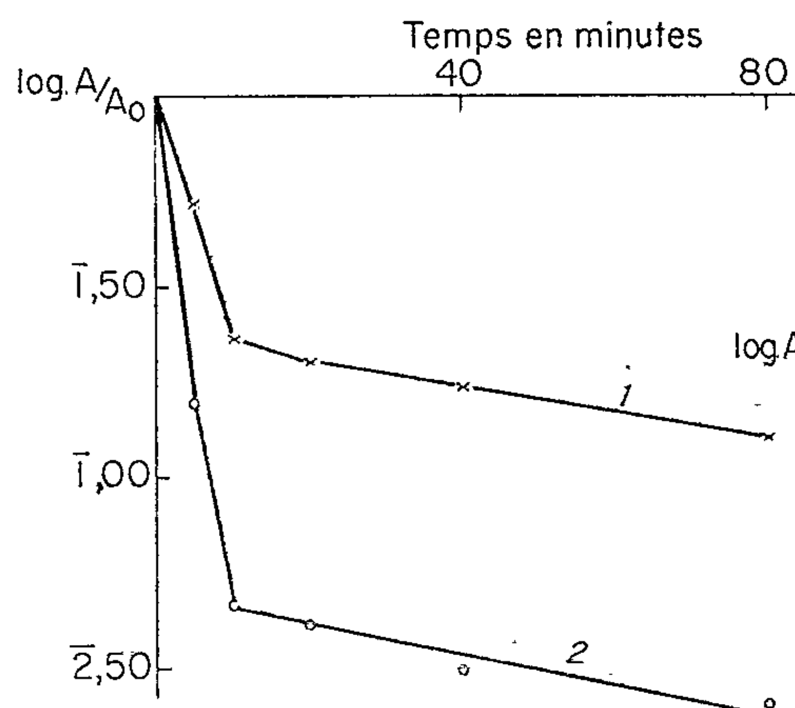


Fig. 1.

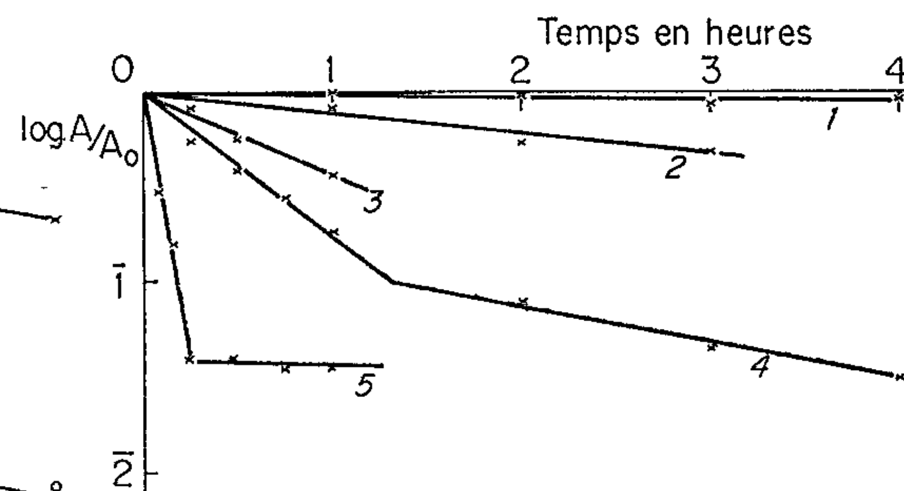


Fig. 2.

Fig. 1. — Cinétique de désactivation de la lévane-sucrase à 49°.
Courbe 1 : Échantillon d'enzyme pur.
» 2 : Même échantillon dialysé contre une solution de complexant.

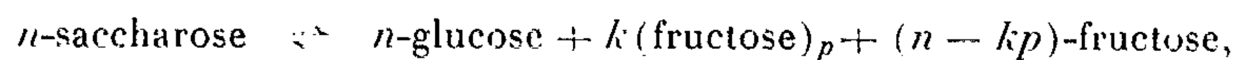
Fig. 2. — Cinétique de désactivation de la lévane-sucrase à 49° en présence de différents sels :
Courbe 1 : Phosphates d'aluminium et de fer; citrate ammoniaco-ferrique en tampon phosphate.
» 2 : Citrate ammoniaco-ferrique en tampon acétate.
» 3 : Phosphate de zinc.
» 4 : Sulfate d'aluminium en tampon acétate.
» 5 : Sulfates de manganèse, chrome, cobalt, nickel, chlorures de calcium et de magnésium.

Les composés du premier groupe peuvent être différenciés à leur tour si l'on considère la protection qu'ils exercent contre la désactivation thermique à 60° (*fig.* 3).

Aucun sel ne stabilise donc la molécule d'enzyme exactement de la même manière, et l'effet d'un même cation peut varier selon les conditions d'action. La centrifugation des préparations de LS en tampon phosphate dans lesquelles se forme un précipité de phosphate de fer, LS (PO_4Fe), montre que l'enzyme est adsorbée sur ce précipité sans qu'il y ait de modification ni de l'activité, ni de la constante d'affinité pour le saccharose.

Le fer III agit par ailleurs sur la production des lévanes.

On peut écrire la réaction globale catalysée par LS :



$$n\text{-saccharose} \rightleftharpoons n\text{-glucose} + k(\text{fructose})_p + (n - kp)\text{-fructose},$$

$k(\text{fructose})_p$ étant un lévane de degré de polymérisation p, et le rapport kp/n étant le rendement en lévanes de cette réaction.

Nous avons constaté une action du fer III à la fois sur le rendement en lévanes, sur le degré de polymérisation et la répartition des poids moléculaires. De plus, l'action du fer III sur la synthèse de lévanes par LS est différente selon qu'on ajoute, soit du phosphate de fer précipité, LS(PO_4Fe), soit du citrate ammoniaco-ferrique, complexe soluble, LS(CAF).

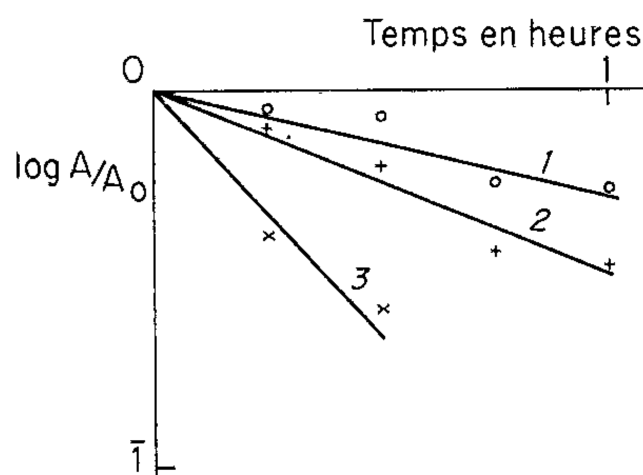


Fig. 3.

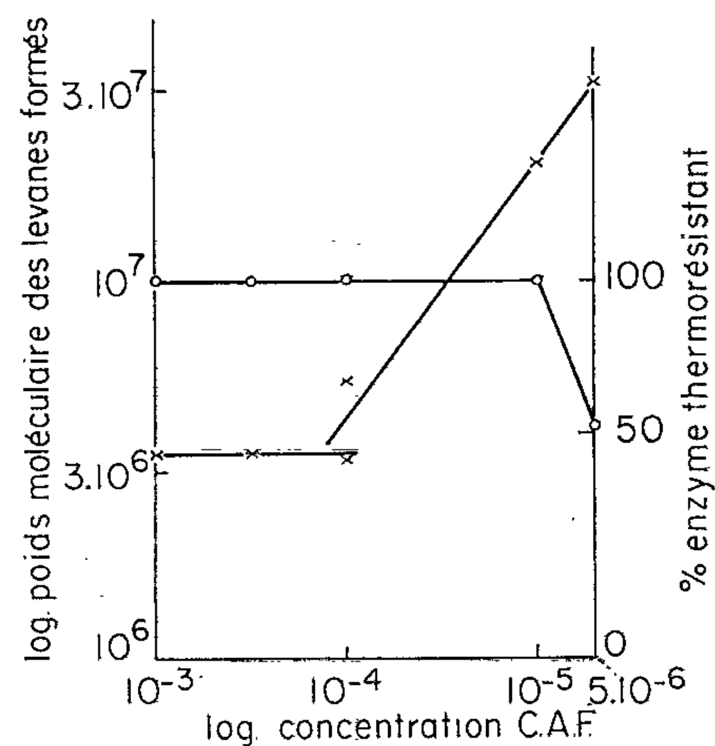


Fig. 4.

Fig. 3. — Cinétique de désactivation de la lévane-sucrase à 60° en présence de :
Courbe 1 : Phosphate d'aluminium.
» 2 : Phosphate de fer.
» 3 : Citrate ammoniaco-ferrique en tampon phosphate.

Fig. 4. — Action comparée du citrate ammoniaco-ferrique sur la thermorésistance et sur le poids moléculaire des lévanes synthétisés.

Ces études sont faites dans les conditions standard du dosage enzymatique 0,5 à 2U d'enzyme, saccharose 5 %, tampon phosphate 0,05 M, pH 6.

Le rendement est calculé en mesurant la quantité de lévanes en équivalent fructose. Les lévanes sont séparés des autres sucres du mélange réactionnel par chromatographie sur papier Arches 310 : la fraction de lévanes est celle qui ne se déplace pas après une chromatographie de 18 h dans le mélange butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 1). Elle est éluée par une solution d'acide chlorhydrique 0,05 N pendant 30 mn au bain-marie bouillant. L'éluat est dosé par la méthode de Roe (3).

Les poids moléculaires sont mesurés par diffusion de la lumière sur le mélange réactionnel dialysé pendant 48 h contre de l'eau.

La répartition selon les poids moléculaires est déterminée par fractionnement à l'alcool [([4]), ([5])].

Par rapport au rendement de l'enzyme sans fer LS(O) le rendement de LS(CAF) est réduit de moitié tandis que celui de LS(PO_4Fe) est multiplié par 2, sans que dans ces trois cas la production de glucose soit modifiée.

LS(CAF) synthétise des lévanes de poids moléculaire de 2 à 3 millions tandis que LS(O) et LS(PO_4Fe) donnent des lévanes de 30 à 50 millions. La figure 4 permet de comparer l'action de différentes concentrations de citrate ammoniaco-ferrique sur la thermorésistance de l'enzyme et sur les poids moléculaires des lévanes synthétisés.

La répartition des lévanes obtenus par fractionnement à l'alcool pour les trois types d'enzymes est donnée par le tableau I. Le fractionnement est fait sur des préparations dialysées pendant 48 h, ce qui élimine de 40 à 50 % des lévanes (ceux de poids moléculaires inférieurs à environ 8 000).

TABLEAU I.

	Pourcentage de lévanes précipités aux concentrations d'alcool suivantes ([a]) :				
	60 %.	66 %.	75 %.	80 %.	Reste ([b]).
LS(O)	45,3	13,3	0,8	23,5	17,2
LS(PO_4Fe)	88,5	5,0	0,8	0,8	5,0
LS(CAF)	4,3	20,4	1,0	50,5	23,6

([a]) Les poids moléculaires correspondant aux différentes fractions sont :
60 % : Supérieur à 5 000 000;
66 % : 500 000 à 5 000 000;
75 % : 50 000 à 500 000;
80 % : Inférieur à 50 000.
([b]) Le « reste » désigne les lévanes solubles dans l'alcool à 80 % (P. M. 8 000 à 50 000).

Ainsi LS(CAF) donne peu de lévanes et de poids moléculaires réduits au contraire de LS(PO_4Fe).

Ces résultats montrent que le fer III a deux effets différents sur LS. En une région, il stabilise la molécule vis-à-vis de la désactivation thermique, quelle que soit la forme sous laquelle il est ajouté. En une autre région, il intervient dans la synthèse des lévanes, sans modifier l'action de l'enzyme sur le saccharose; mais cette action dépend du composé ferrique ajouté.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) R. DEDONDER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1745.
([2]) R. DEDONDER, E. JOZON, G. RAPOPORT, Y. JOYEUX et A. FRITSCH, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 477.
([3]) J. H. ROË, *J. Biol. Chem.*, 107, 1934, p. 15.
([4]) R. DEDONDER et P. SLIZEWICZ, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 873.
([5]) R. DEDONDER et C. PEAUD LENOEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 483.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de quelques cations divalents et du pH sur le mécanisme d'action de la glucose-6-phosphate déshydrogénase* (G-6-PD.) *extraite de* Bacillus subtilis. Note (*) de Mme **Monique Marquet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le manganèse est le meilleur activateur de la G-6-PD. Il y aurait deux sites possibles de fixation du métal sur l'enzyme. L'étude de l'influence du pH met en évidence trois groupements essentiels de pK voisins de 6,5, 8,0 et 9,5. Ce dernier pourrait être le groupement sulfhydryle auquel le manganèse serait lié à son emplacement spécifique.

La préparation enzymatique est un extrait partiellement purifié suivant la méthode déjà décrite (1). L'activité spécifique est égale à 5, soit un facteur de purification de 25 par rapport à l'activité de l'extrait frais.

Nous avons déjà montré l'effet protecteur du manganèse au cours de la dialyse de l'enzyme, et l'accroissement d'activité G-6-PD, par addition de certains cations divalents (Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}) (2). Lorsqu'on ajoute les cations divalents à l'enzyme dialysée protégée, l'activation due à l'ion Mn^{++} est plus importante. Le tableau I montre cette influence des cations sur l'activité enzymatique, en fonction de la dialyse protégée ou non.

TABLEAU I.

Influence des cations divalents sur l'activité enzymatique.

Expérience.		0.	10^{-4} M.	10^{-3} M.	3.10^{-3} M.	10^{-2} M.
I.	Mg^{++}	0,420 (*)	0,450	0,600	0,900	1,08
	Ca^{++}	0,420 (*)	0,460	0,580	0,860	1,04
	Mn^{++}	0,420	0,600	0,800	1,200	1,50
II.	Mg^{++}	0,200	0,220	0,260	0,300	0,600
	Ca^{++}	0,200	0,220	0,280	0,400	0,600
	Mn^{++}	0,200	0,230	0,300	0,340	0,600
III.	Mg^{++}	0,180	–	0,300	–	0,580
	Ca^{++}	0,180	–	0,320	–	0,530
	Mn^{++}	0,180	–	0,300	–	0,540

Activité G-6-PD avant dialyse : 0,450.

(*) Dans l'expérience I, la concentration nulle en cation représente en fait une teneur 10^{-4} M en Mn^{++} (*voir* texte).

Dans la première expérience (I), la préparation est dialysée contre une solution de tampon trihydroxyméthylaminométhane (Tris) 10^{-2}M à pH 7,5 additionnée de glycine 10^{-3} M et de Mn^{++} 10^{-4} M (dialyse protégée). Dans ces conditions le manganèse est plus activateur que le calcium ou le magnésium.

Dans la deuxième expérience (II), l'enzyme est dialysée en absence de manganèse : dans ces conditions comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons une chute notable de l'activité au cours de la dialyse. Les activations obtenues avec les trois cations sont alors de même ordre.

Dans la troisième expérience (III), la préparation dialysée dans les conditions de l'expérience I est dialysée une seconde fois en absence de manganèse. Après ce traitement, les trois cations sont également activateurs.

Nous avons déterminé graphiquement les constantes d'affinité apparente de l'enzyme protégée pour les cations à concentration non limitante en substrat, d'après les tracés de Lineweaver et Burk (3), (*fig.* 1). Dans le cas du manganèse, nous obtenons une courbe formée de deux droites, qui permet d'évaluer par extrapolation deux constantes d'affinité : l'une traduisant une forte affinité de l'enzyme pour le cation, $K_{A_2} = 10^{-4}$ M,

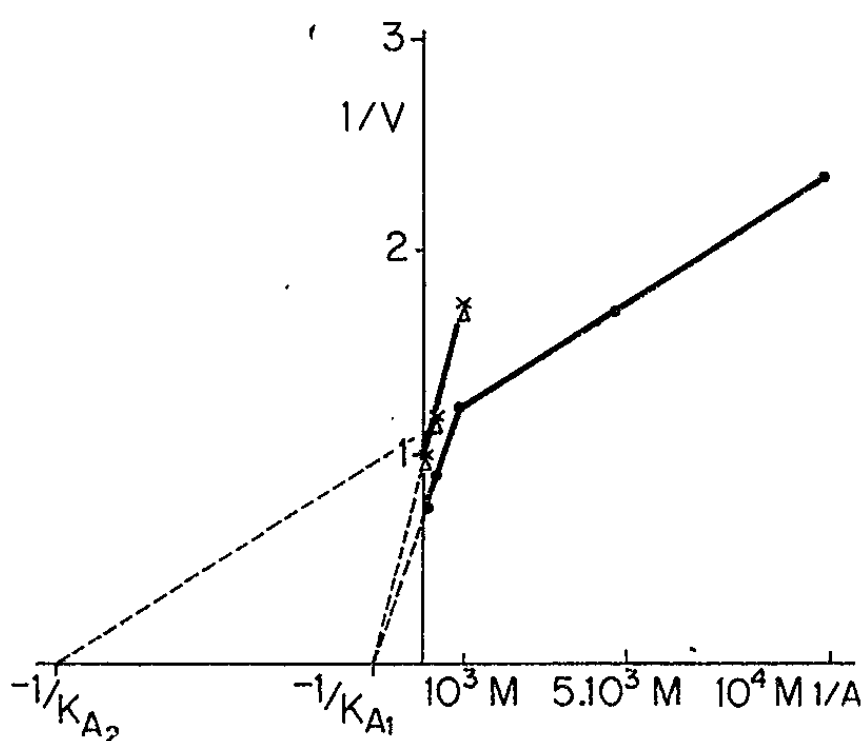


Fig. 1.

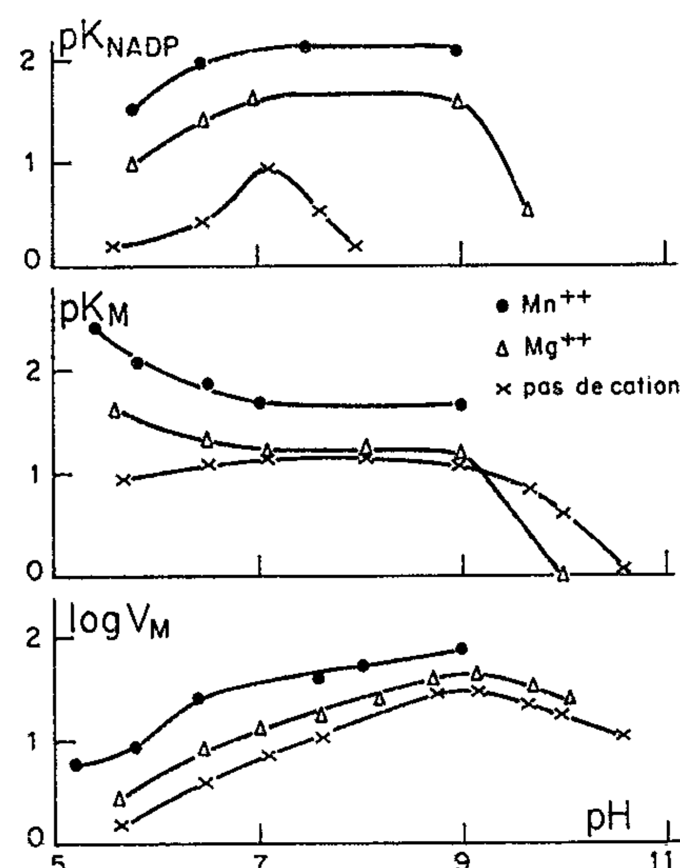


Fig. 3.

Fig. 1. — Détermination des constantes de dissociation apparente de G-6-PD pour les cations activateurs.

⊙ Activateur : Mn^{++};

Δ » : Mg^{++};

× » : Ca^{++}.

l'autre $KA_1 = 10^{-3}$ M correspondant à une affinité 10 fois plus faible et de l'ordre de celle que présente l'enzyme pour le calcium et le magnésium.

L'existence de deux constantes d'affinité permet d'envisager l'hypothèse de deux emplacements possibles de fixation du manganèse sur l'enzyme. L'un (S) spécifique du manganèse, l'autre (S') pouvant être occupé également par les cations Ca^{++} et Mg^{++}. On peut essayer d'expliquer ces résultats par l'hypothèse suivante (figure ci-après) : l'enzyme pourrait exister à l'état actif sous quatre formes.

— E_1 : où le manganèse occupe son site spécifique (S). (S') est libre;

— E_2 : où, en présence de manganèse, les deux sites (S) et (S') sont occupés : le premier par le manganèse, le deuxième pouvant être occupé par Mn^{++} (activité maximale) ou par Mg^{++} ou Ca^{++};

— E_3 : où, par dialyse à partir de E_1 ou E_2, le manganèse est éliminé de son site spécifique, (S') est libre, l'activité résiduelle est de l'ordre de 10 à 15 % de l'activité optimale;

— E_4 : où l'enzyme inactivée fixe sur son deuxième site (S') les cations activateurs mais ne peut plus fixer le manganèse sur son site spécifique.

Tout se passe comme si l'emplacement (S) était stable seulement en présence de manganèse. L'élimination complète des ions Mn^{++} entraîne la dénaturation de cette structure.

L'absence d'inhibition par le paramercuribenzoate (PMB) ou le monoiodacétate n'a pas permis jusqu'ici la mise en évidence de groupes SH essentiels à l'activité enzymatique. On pourrait penser cependant que, comme dans le cas de la carboxypeptidase A ([4]) le groupement SH est masqué par le

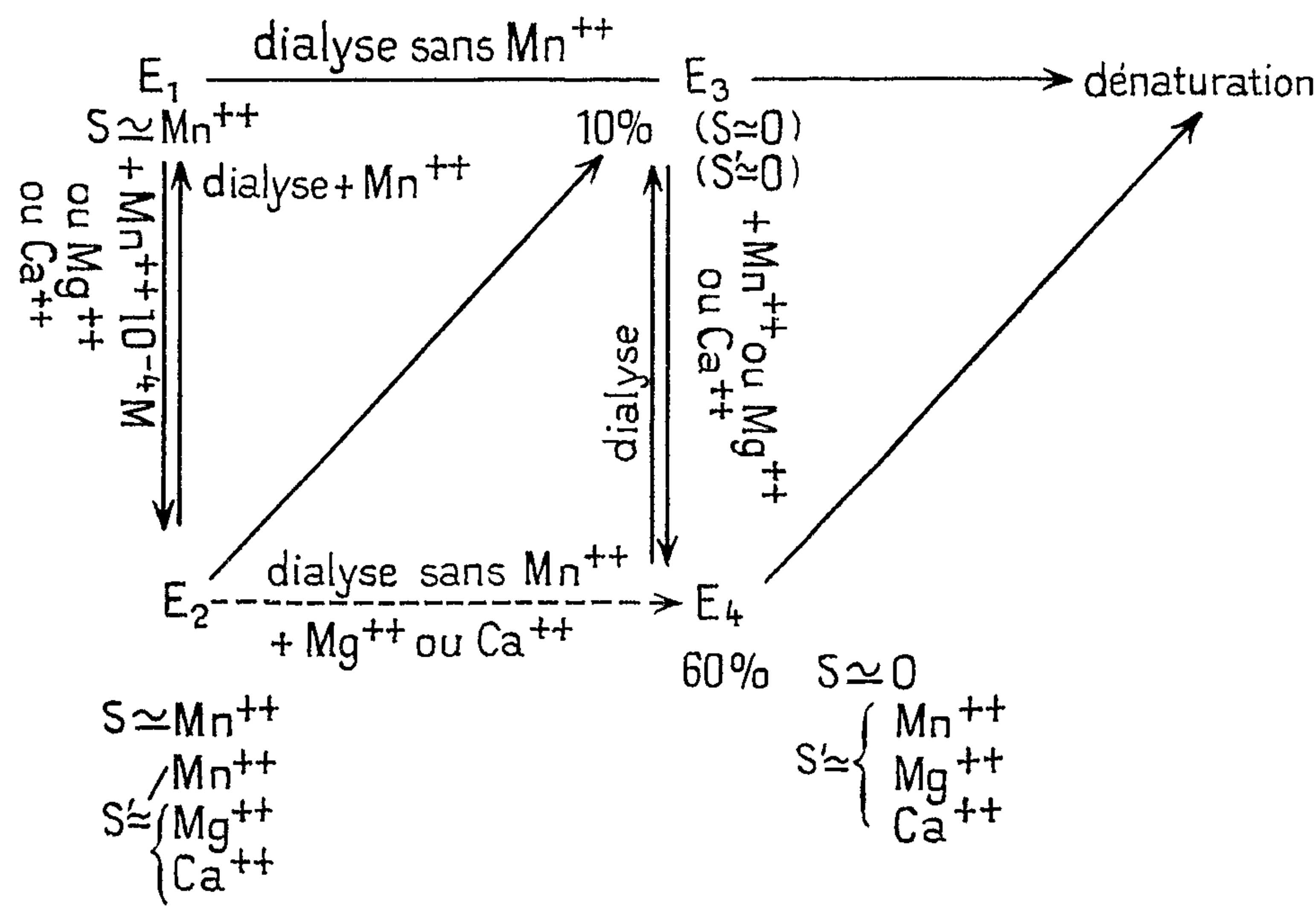


Fig. 2.

métal et qu'il ne devient titrable qu'après dialyse contre un agent complexant les métaux. L'expérience suivante confirme cette hypothèse (tableau II). La G-6-PD. dialysée contre une solution d'éthylène-diamine-

Tableau II.

	Additions.		
	0.	Mg^{++} 10^{-2} M.	Mn^{++} 10^{-2} M.
Avant dialyse........................	100	215	300
Dialyse contre EDTA 10^{-3} M (20 h)....	40	90	90
Dialyse contre 'EDTA 10^{-3} M + mercaptoéthanol 1,10^{-3} M (18 h)...	90	130	200

L'activité avant dialyse est prise arbitrairement à 100.

tétraacétate de sodium (EDTA) et de mercaptoéthanol est peu dénaturée et conserve la propriété d'être activée deux fois plus par les ions Mn^{++} que par les ions Mg^{++}. Il est donc vraisemblable que le manganèse intervient sur l'emplacement (S) en liaison avec un groupe SH qu'il masque aux réactifs habituels.

L'activité G-6-PD. présente un maximum à pH 9 [1] [2]. Ce maximum peut être dû à un effet réversible sur la vitesse maximale (V_M) ou sur les affinités de l'enzyme pour son substrat et pour sa coenzyme, ou bien à un effet irréversible de dénaturation aux pH élevés. Pour éliminer l'interférence d'un tel effet de dénaturation, la préparation après un temps d'incubation de 10 mn au pH étudié est ramenée à pH 7,5. Quel que soit le pH d'incubation, l'activité G-6-PD ainsi mesurée dans les conditions standard reste égale à celle d'une préparation conservée à pH 7,5. Nous pouvons conclure que dans les conditions employées il n'y a pas de dénaturation irréversible de l'enzyme. Nous avons comparé l'influence du pH sur la vitesse maximale et sur les affinités de l'enzyme pour son substrat et pour son coenzyme en présence ou non de cation activateur (*fig.* 3) [5].

L'interprétation théorique de ces résultats n'est pas immédiate. On peut cependant en déduire qu'un groupe de pK voisin de 9,5 intervient dans la fixation du substrat. Un groupe de même pK intervient dans la fixation de la coenzyme en présence des ions Mg^{++}. L'addition des ions Mg^{++} et Mn^{++} permet la formation d'un complexe enzyme-substrat au-dessous de pH 7, avec un pK pour ce complexe voisin de 6,5. Sans cette addition une fonction de l'enzyme se dissocie dans cette zone de pH sans qu'il soit possible de préciser le pK. L'affinité pour la coenzyme varie considérablement suivant qu'il y a ou non addition des ions Mn^{++} ou Mg^{++}. Dans les deux cas un groupement de pK voisin de 6,5 intervient, mais alors que l'affinité chute brutalement autour de pH 8 en absence d'activateur, elle reste stable jusqu'à pH 9 en présence des cations divalents. Les courbes de V_M pourraient être interprétées comme dues à la dissociation de deux groupes de pK voisins de 6,5. Avec les réserves usuelles qu'appellent de telles courbes, nous pouvons cependant penser à l'intervention possible de groupements imidazole (pK 6,0 - 7,0), α aminé (pK 7,0-8,5) et sulfhydryle (pK 8,5-10,0) [6].

(*) Séance du 28 octobre 1964.

[1] M. MARQUET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4997.
[2] M. MARQUET et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1090.
[3] H. LIWEAVER et D. BURK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.
[4] B. L. VALLEE, T. L. COOMBS et F. L. HOCH, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. C 45.
[5] M. DIXON et E. C. WEBB, *Enzymes*, Acad. Press Incorp. publish., New York, 1964, p. 116.
[6] E. J. COHN et J. T. EDSALL, *Proteins, Aminoacids and Peptides*, Reinhold Publish. Corp., New York, 1943.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris*).

IMMUNOLOGIE. — *Étude comparée de la réponse immunologique chez des rats d'âge différent après injection d'antigène protéique émulsionné dans l'adjuvant de Freund.* Note (*) de MM. **Philippe Goullet** et **Henri Kaufmann** (¹), présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude comparative des taux d'anticorps antiprotéiques, par la technique d'hémagglutination passive, montre et précise les différences de comportement immunologique entre animaux jeunes et animaux âgés.

Dans le cadre des recherches relatives aux facteurs endogènes intervenant dans la synthèse des anticorps, nous nous sommes proposés d'étudier expérimentalement le rôle de l'âge sur la réponse immunologique.

A cet effet, deux échantillons de rats W.A.G. (²) ont été utilisés : l'un d'animaux de 3 mois, l'autre de 22 mois.

Dans un premier travail (³) nous avons montré, à partir de ces mêmes animaux que les rats de 22 mois présentaient une augmentation importante des γ-globulines sériques pouvant correspondre à une montée des anticorps naturels.

Les résultats que nous présentons ici concernent l'étude comparée de la réponse immunologique des animaux jeunes et des animaux âgés après injection d'antigène protéique émulsionné dans l'adjuvant de Freund.

Conditions expérimentales. — Chacun des deux échantillons était ainsi réparti :

— 10 animaux (7 femelles et 3 mâles) immunisés contre de la sérum-albumine bovine (SAB) (Behringwerke) émulsionnée dans de l'adjuvant de Freund incomplet (AFI) (Difco);

— 10 animaux (7 femelles et 3 mâles) immunisés contre de la sérum-albumine bovine émulsionnée dans de l'adjuvant de Freund complet (AFC);

— 2 animaux témoins non immunisés.

Le processus d'immunisation était le suivant :

a. Première injection de 10 mg de SAB dissoute dans 0,3 ml d'eau physiologique, puis émulsionnée dans un égal volume d'adjuvant (AFC ou AFI);

b. Deuxième injection de SAB émulsionnée dans l'adjuvant comme précédemment, suivie de six injections de SAB sans adjuvant.

c. Enfin dernière injection de SAB émulsionnée dans l'AFC.

Chaque dose était injectée en intra musculaire dans les deux pattes postérieures.

Chez tous les animaux, les prises de sang ont été effectuées avant l'immunisation (T_0), puis quatre semaines après la première injection (T_1), une semaine après la sixième injection de SAB sans adjuvant (T_2),

quatre semaines (T_3) et enfin sept semaines (T_4) après la dernière injection de SAB-AFC.

L'étude immunologique s'est effectuée ainsi pendant une période de plus de cinq mois.

Le titre des anticorps a été déterminé par hémagglutination passive selon la méthode de Boyden ([4]) modifiée par Stavitsky ([5]).

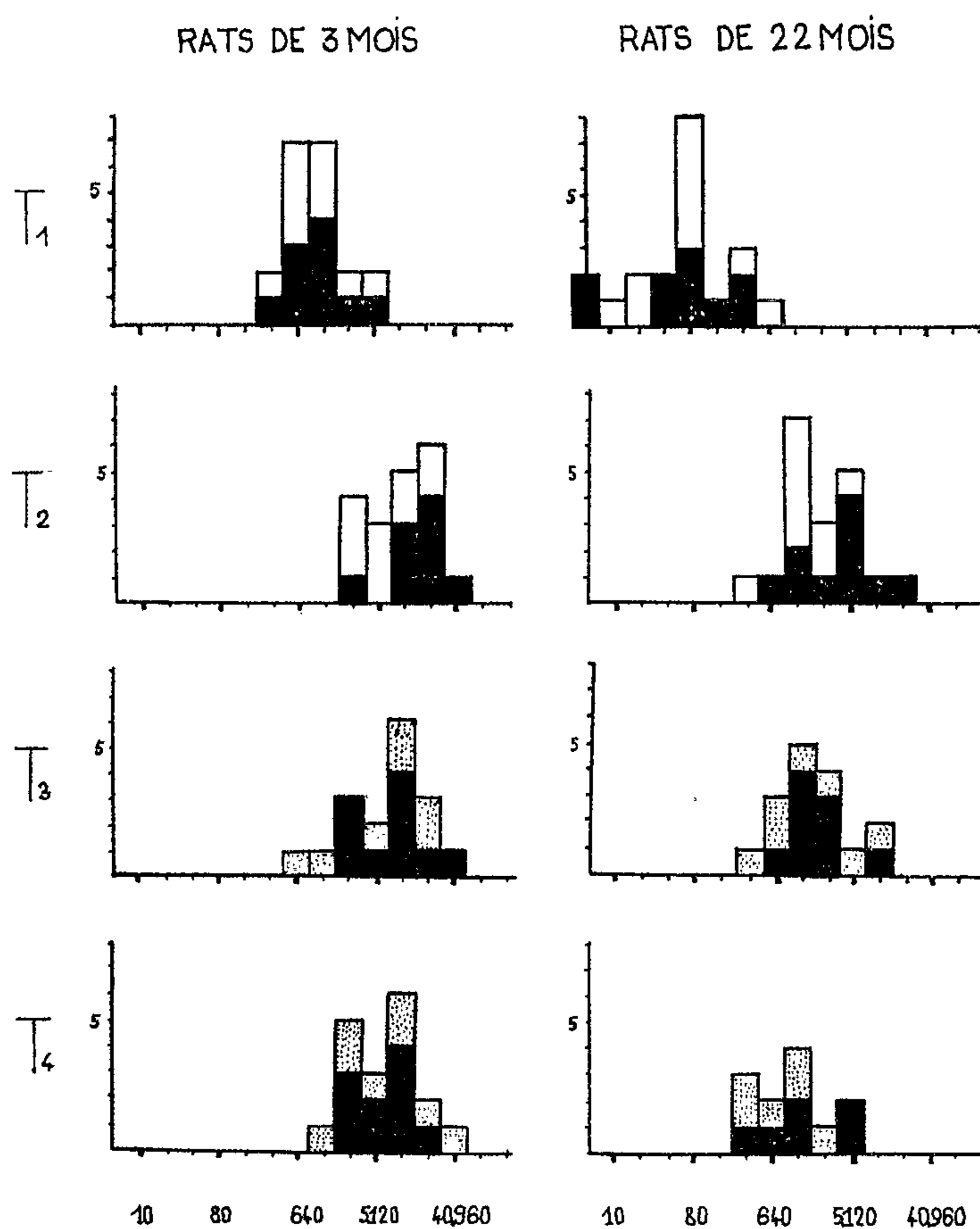


Fig. 1. — Distribution de fréquence des taux d'anticorps anti-SAB obtenus dans les deux échantillons aux divers temps de l'immunisation.

En abscisse : taux d'hémagglutination.
En ordonnée : nombre d'animaux correspondant.
En blanc : animaux immunisés avec SAB-AFI.
En grisé : animaux précédents après l'injection terminale de SAB-AFC.
En noir : animaux immunisés avec SAB-AFC.

Résultats. — La figure 1 représente la distribution de fréquence des taux d'anticorps anti-SAB obtenus dans les deux échantillons aux divers temps de l'immunisation. La figure 2 permet de comparer l'évolution des valeurs moyennes dans chaque série. L'examen de ces graphiques montre notamment que :

1° Quatre semaines après la première injection de SAB émulsionnée dans l'adjuvant, les quantités d'anticorps anti-SAB synthétisées par les animaux âgés sont nettement plus faibles que celles synthétisées par les animaux jeunes. La distribution des valeurs individuelles est plus dispersée chez les animaux âgés. Il n'apparaît pas de différence sensible entre le comportement des animaux immunisés avec l'AFI et ceux immunisés avec l'AFC.

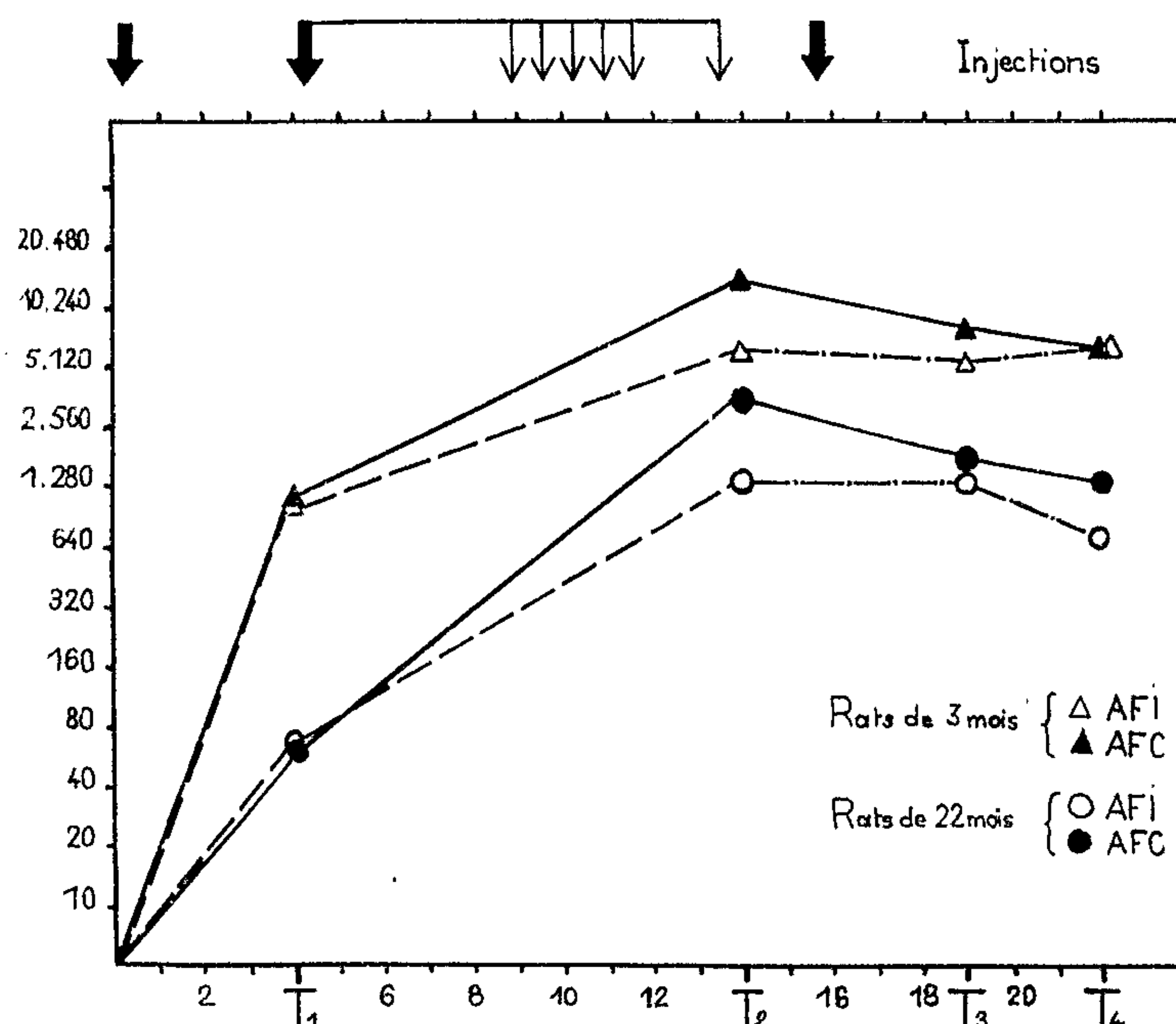


Fig. 2. — Courbes obtenues en joignant les points correspondant aux valeurs moyennes.
En abscisse : nombre de semaines.
En ordonnée : moyennes des taux d'hémagglutination.

2° En poursuivant l'immunisation, la teneur en anticorps des animaux âgés demeure plus basse que celle des animaux jeunes. Cependant, la répétition des stimulus antigéniques a pour effet de diminuer sensiblement la différence entre les deux échantillons. Notons que la production d'anticorps est plus élevée chez les animaux immunisés avec l'AFC.

3° Enfin après la dernière injection de SAB-AFC (T_3, T_4) se manifeste une certaine stabilisation chez les animaux jeunes, tandis que s'amorce une diminution chez les animaux âgés.

Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, la réponse immunologique de l'ensemble des animaux âgés s'est donc toujours montrée inférieure à celle des animaux jeunes. Cette différence est particulièrement nette au début de l'immunisation.

Si l'on admet que l'augmentation avec l'âge de la teneur en γ-globulines correspond à une montée des anticorps naturels, la réponse immuno-

logique plus faible des rats de 22 mois pourrait s'expliquer par une diminution du nombre de cellules immunologiquement compétentes encore disponibles, chez les organismes âgés une grande partie des potentialités immunologiques étant déjà spécifiquement exprimées.

(*) Séance du 19 octobre 1964.
(1) Avec la collaboration de C. Gaillard et O. Jeannequin.
(2) Fournis par le Centre de Sélection d'animaux de laboratoire du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).
(3) Ph. Goullet, R. Calvarin, S. Sandier et H. Kaufmann, Société de Biologie, séance du 13 juin 1964.
(4) S. V. Boyden, *J. exp. Med.*, 93, 1951, p. 107.
(5) A. B. Stavitsky, *J. Immunol.*, 72, 1954, p. 360.

(*Laboratoire de Recherche de la M. G. E. N.,*
Institut Prophylactique,
36, *rue d'Assas, Paris,* 6e.)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 24 août 1964.)

Note présentée le 27 juillet 1964, de MM. *René Giudicelli, Henry Najer,* M[lle] *Monique Sarret* et M[me] *Monique Prouteau,* Sur les propriétés pharmacologiques de quelques N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes :

Page 1596, quatrième alinéa, *au lieu de* Un test de triage a permis de retenir les composés (I) qui provoquent, comme la guanéthidine, le relâchement de la membrane nictitante, *lire* Un test de triage a permis de retenir les composés (I) qui provoquent, comme la guanéthidine, le relâchement de la membrane nictitante du Chat éveillé.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 NOVEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

La Séance est ouverte exceptionnellement à 14 h 30 m.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Marcel Roubault** présente un Ouvrage de M. Denis M. Shaw, intitulé : *Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines*, dont il a écrit la *Préface*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les problèmes de l'Information* (Colloque organisé à Paris, à la Maison de la Chimie les 10, 11 et 12 avril 1964, sous la Présidence de M. Jacques Mitterand, Grand Maître du Grand Orient de France).

2° Mémorial des sciences mathématiques : *Définition des fonctions eulériennes par des équations fonctionnelles*, par Jean Anastassiadis.

3° *Chabert de Cogolin et l'expédition de Louisbourg*, par Roland Lamontagne.

4° *Traité de la méthode scientifique*, par René Leclercq.

5° Centre national d'études spatiales : *Rapport d'activité*, (1er juillet 1963-1er juillet 1964).

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **Théodore Monod** adresse à l'Académie une *Notice sur la vie et l'œuvre scientifique* de son prédécesseur *Gaston Ramon* (1886-1964). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. Georges Poivilliers (*) s'exprime en ces termes :

Conformément à l'article 4 de la Convention du Mètre (traité international signé à Paris le 20 mai 1875), j'ai été appelé, — en qualité de Président en exercice de l'Académie des Sciences, — à présider la XIIe Conférence des Poids et Mesures qui s'est tenue à Paris, du 6 au 13 octobre dernier. La XIe Conférence générale avait eu lieu en 1960, il y a quatre ans, l'intervalle maximal de six ans prévu en 1875 étant devenu excessif en raison des progrès de la science et des techniques industrielles, qui empêchent raisonnablement de prévoir six ans à l'avance, non seulement le programme de travail du Bureau International, mais aussi les moyens financiers nécessaires à son fonctionnement.

Les séances ont eu lieu au Ministère des Affaires étrangères, 19 avenue Kléber. La première séance a été ouverte par M. Louis Joxe, Ministre d'État remplaçant M. Couve de Murville, Ministre des Affaires étrangères, en mission hors de France.

Vingt-neuf états adhérents à la Convention du Mètre étaient représentés. Les débats furent techniquement conduits par le Président du Comité International des Poids et Mesures. M. le Professeur Dr. R. Vieweg (Allemagne), assisté de deux Membres du bureau du Comité, MM. Howlet (Canada) et de Boer (Pay-Bas) et de M. J. Terrien (France), Directeur du Bureau International des Poids et Mesures.

La France était représentée par MM. Fleury, Debiesse, Bellier, Nicolau, Girard. L'absence de notre confrère Danjon, président du Comité International en 1960, fut profondément regrettée et accompagnée de vœux pour le rétablissement complet de sa santé.

Une visite des laboratoires du Bureau International comportant en particulier celle des nouveaux bâtiments destinés à la section des étalons de mesure des radiations ionisantes a eu lieu le 7 octobre; elle fut suivie d'une réception au Pavillon de Breteuil.

Le besoin d'une action rapide du Bureau International dans ce domaine des radiations ionisantes avait été indiqué en 1960. La mise sur pied de cette section fut rendue possible dans un minimum de temps, grâce aux efforts conjugués d'un don de 32 500 dollars de la Ford Foundation et de l'aide sous forme de matériel et d'experts provenant de plusieurs états. Elle a commencé ses premières mesures d'activité de sources radioactives et de débit de sources de neutrons en 1962 avant la construction des nouveaux laboratoires.

Parmi les Résolutions adoptées par la XIIe Conférence, il en est une particulièrement importante relative à la revision de la dotation annuelle du Bureau International des Poids et Mesures. Son adoption a entraîné de longs débats, sa date et les modalités de son application ont été reportées au 31 décembre de cette année.

Le texte de la convocation distribué aux représentants diplomatiques à Paris en décembre 1963 contenait les propositions financières du Comité International pour les années 1965 à 1968 avec les explications jugées nécessaires; cette convocation était accompagnée d'une lettre invitant à demander toutes explications supplémentaires désirables.

Dans la Conférence, le Comité International a présenté ces propositions sous forme d'un projet de résolution. La discussion fit apparaitre que les délégations de 24 états étaient en faveur, mais 5 avaient exprimé un avis contraire. Or la décision n'est valable que si aucun des états n'exprime, dans la conférence, un avis contraire.

Une commission *had-hoc*, constituée pour la recherche d'une solution, ayant élaboré un second projet comportant un échelonnement des quatre dotations annuelles par réduction des premières, la discussion fit apparaître que 27 États étaient en sa faveur, mais que 2 (la Pologne et l'U. R. S. S.) restaient d'avis contraire et demandaient un complément d'information.

L'adjonction d'une note accordant à ces deux États l'envoi par le Comité International d'un complément d'information permit d'adopter sans avis contraire la résolution proposée.

Il convient de remarquer que dans le cas où l'un de ces deux pays maintiendrait son opposition la dotation resterait à son niveau antérieur. Le Bureau International des Poids et Mesures se heurterait alors à des difficultés extrêmes et quasiment insolubles, qui l'obligeraient à fermer une ou plusieurs sections et à renoncer à des comparaisons internationales inscrites au programme.

Le Comité consultatif pour la définition de la seconde qui s'était réuni à plusieurs reprises entre 1960 et 1964, a étudié le problème de l'adoption d'un étalon atomique ou moléculaire d'intervalle de temps destiné à remplacer, pour les buts de haute métrologie, l'étalon astronomique sur lequel repose la seconde des éphémérides. Mais en raison de l'imminence prévue d'importants progrès, la définition proposée, est une définition d'attente.

L'étalon à employer est la transition entre les niveaux hyperfins $F = 4$, $M = 0$ et $F = 3$, $M = 1$ de l'état fondamental $2\,S_{1/2}$ de l'atome de césium 133 non perturbé par des champs extérieurs, et que la valeur 9 192 631 770 Hz est assignée à la fréquence de cette transition.

En vue d'améliorer la reproductibilité de l'ampère, unité de base du Système International d'Unités, la XIIe Conférence a invité les labo-

ratoires nationaux spécialisés à poursuivre leurs études sur le coefficient gyromagnétique du proton.

Considérant l'urgence de reviser et d'étendre dans le domaine des basses températures l'échelle internationale pratique de température, elle a invité les laboratoires nationaux et internationaux experts dans ce domaine à poursuivre activement leurs recherches.

La Conférence a également recommandé :

1° que le Curie Ci soit encore retenu comme unité de mesure des radionucléides, — en dehors de l'unité s^{-1} du système international, — avec la valeur $3{,}7.10^{10}\ s^{-1}$.

2° que le nom de litre ne soit pas utilisé pour exprimer les résultats des mesures de volume de haute précision.

Enfin elle a adopté les préfixes femto-f et atto-a pour les facteurs 10^{-15} et 10^{-18}.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

La Séance est levée à 14 h 50 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

FONCTIONS SPÉCIALES. — *Probabilités confirmant l'hypothèse de Riemann sur les zéros de* $\zeta(s)$. Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

Conclusions tirées d'une forme donnée au développement de $\zeta(2s)/\zeta(s)$.

Riemann a étudié la fonction

$$\zeta(s) = \sum n^{-s} = \prod (1 - p^{-s})^{-1}.$$

Dans ces formules, n prend toutes les valeurs entières positives et p la suite des nombres premiers. Si $s = \sigma + it$, σ et t étant réels, la série et le produit infini convergent absolument pour $\sigma > 1$.

Le grand intérêt de cette fonction est de nous éclairer sur la mystérieuse dispersion des nombres premiers au milieu des nombres naturels. Peut-être le plus grand titre mathématique d'Hadamard fut-il de tirer de la fonction $\zeta(s)$ la valeur approchée $k \log k$ pour le $k^{\text{ième}}$ des nombres premiers rangés par valeurs croissantes. On peut admettre que les progrès dans la connaissance de $\zeta(s)$ en préparent d'autres dans la connaissance de la répartition présentée par les nombres premiers.

$\zeta(s)$ est une fonction entière dont les zéros réels sont les entiers négatifs pairs, les zéros imaginaires étant dans la bande $0 < \sigma < 1$. L'hypothèse célèbre de Riemann est qu'ils se trouvent tous sur la droite $\sigma = 1/2$.

La fonction $\zeta(2s)$ a pour zéros réels tous les entiers négatifs et ses zéros complexes sont dans la bande $0 < \sigma < 1/2$. Il s'ensuit que la fonction $g(s) = \zeta(2s)/\zeta(s)$ a pour seules singularités pour $\sigma \geqq 1/2$ les zéros de $\zeta(s)$ situés dans la bande $1/2 \leqq \sigma < 1$. Ce seront des pôles de même ordre pour $g(s)$. L'hypothèse de Riemann équivaut à celle de la régularité de $g(s)$ pour $\sigma > 1/2$.

Or

$$g(s) = \prod (1 + p^{-s})^{-1} = \sum \mu(n)\, n^{-s},$$

n prenant toutes les valeurs entières positives et $\mu(n)$ étant $+1$ ou -1 selon que dans la décomposition de n en facteurs premiers, le nombre de ceux-ci est pair ou impair. En outre, $\mu(1) = 1$.

Posons $\Delta(n) = \sum_1^n \mu(i)$.

$$g(s) = \sum_1^\infty \Delta(n)\,[n^{-s} - (n+1)^{-s}] \sim s \sum \Delta(n)\, n^{-1-s},$$

$$|s|^{-1}\,|g(s)| \leqq \sum |\Delta(n)|\, n^{-1-\sigma}.$$

Il suffirait donc de prouver que $\overline{\lim}_{n\infty} \log \Delta(n)/\log n = 1/2$ (l'inégalité $< 1/2$ est impossible) pour que l'hypothèse de Riemann soit justifiée.

Supposons que le hasard fasse indifféremment sortir successivement les $\nu(i)$ pour $1 \leqq i \leqq n$, avec les valeurs $+1$ ou -1, et cherchons le champ des valeurs probables de la somme $d(n) = \sum_1^n \nu(i)$.

Évidemment, le hasard joue d'autant moins de rôle dans la venue de $\mu(n)$ que celui-ci est très simplement déterminé par les $\mu(i)$ antérieurs : Si $n = ab$, $\mu(n) = \mu(a)\,\mu(b)$. Si n n'a pas de diviseurs, $\mu(n) = -1$. La suite $\mu(an)$ est identique, soit à la suite $\mu(n)$, soit à la suite $-\mu(n)$, quel que soit a entier.

Si $\Delta_a(n)$ désigne $\sum_1^n \mu(i)$ pour i/a non entier et $i \leqq n$,

$$\Delta(ab) = \Delta_a(ab) + \mu(a)\,\Delta(b).$$

$[\Delta(n+p) - \Delta(n)]/p$ tend vers zéro, avec $1/n$, etc.

Plaçons-nous dans l'hypothèse du hasard ([1]). Un système de n objets est décomposé en deux groupes de $n-k$ et de k éléments $(0 \leqq k \leqq n)$. A ceux du premier groupe on donne la valeur $+1$ et la valeur -1 à ceux du second groupe. $d(n) = n - 2k$ est la valeur de l'ensemble; $d(n)$ a la parité de n et va de $-n$ à $+n$.

Soit q vérifiant $0 \leqq q \leqq n$, q ayant en outre la parité de n. Il est aisé d'obtenir la probabilité $P(n, q)$ pour que $|d(n)| = q = |n - 2k|$. $P(n, q)$ est le double de $2^{-n} C_n^{n-k}$, les C étant les coefficients de la formule du binome. Distinguons selon la parité de n. Soit d'abord n pair. Avec $0 \leqq r \leqq n$, et $q = 2r$,

$$\frac{1}{2} P(2n, q) = 2^{-2n} C_{2n}^{n+r}.$$

D'après

$$C_{2n}^{n+r} = \frac{(2n)!}{(n+r)!\,(n-r)!},$$

l'approximation $m! = (m/e)^m \sqrt{m}$ (à un facteur près tendant vers $\sqrt{2\pi}$ quand m croît) et $\sqrt{n/(n^2 - r^2)} > 1/2$ pour $r \leqq n-1$:

$$2^{-2n} C_{2n}^{n+r} < \left(1 + \frac{r}{n}\right)^{-n-r} \left(1 - \frac{r}{n}\right)^{-n+r};$$

$(1+x)\log(1+x) + (1-x)\log(1-x) - x^2$ est croissant pour $0 < x < 1$.

En conclusion,

$$P(2n, q) < e^{-\frac{r^2}{n}} = e^{-\frac{q^2}{2.2n}}.$$

Remplaçant r par $r + (1/2)$, n par $n + (1/2)$, q étant $2r+1$, on trouverait la borne analogue

$$P(2n+1, q < e^{-\frac{q^2}{2(2n+1)}}.$$

Donc, indépendamment de la parité de n,

$$\mathrm{P}(n, q) < e^{-\frac{q^2}{2n}}.$$

Telle est, légèrement majorée, la fréquence des associations des

$$\nu(i) = \pm 1, \qquad \text{pour lesquelles} \quad |d(n)| = q.$$

Soit $h < n$, $n - h$ étant pair. La fréquence $\mathrm{Q}(n, h)$ des associations de n éléments pour lesquelles $|d(n)| > h$ est inférieure à $\int_h^\infty e^{-q^2/2n} dq$. Si $f(x)$ est infiniment grand avec x, Borel nous a enseigné à évaluer $\int^x e^{f(x)} dx$ par $(1/f')\, e^f$ si $d/dx\,(1/f')$ tend vers zéro. Donc

$$\mathrm{Q}(n, h) < \frac{n}{h} e^{-\frac{h^2}{2n}}.$$

Faisons l'hypothèse que les $\mu(n)$ sont répartis en $+1$ et -1 comme au hasard. Quelle est la probabilité pour que

$$|\Delta(n)| > \overline{kn \log n}\ ?$$

Ce sera :

$$\text{pour } k > 1 : \quad \sqrt{\frac{1}{n^{k-1} \log n}}.$$

Si $k > 3$, la probabilité pour que $\Delta(m) > \sqrt{km \log m}$ pour au moins une valeur de $m \geqq n$ est infiniment petite avec $1/n$ à l'ordre $(n^{k-3} \log n)^{-1/2}$.

Dès lors, la probabilité que, pour infinité de n, on trouve

$$|\Delta(n)| > (kn \log n)^{\frac{1}{2}}$$

est nulle, et la probabilité de

$$|g(s)| \geqslant \sqrt{k \log n}\, n^{-\sigma - \frac{1}{2}}$$

est nulle, σ s'approchant de $1/2$. Soit $\sigma = (1/2) + \alpha$; $|g(s)|$ est sensiblement borné par $1/\alpha$.

La probabilité pour que les zéros imaginaires de $\zeta(s)$ soient sur la droite $\sigma = 1/2$ et qu'ils soient tous simples est égale à 1.

Avec une limitation moins précise, si $0 < \varepsilon < 1$, la probabilité pour que $|\Delta(n)| < (2n^{1+\varepsilon})^{1/2}$ est inférieure à $n^{(3-\varepsilon)/2} e^{-n^\varepsilon}$. On multiplie par $n^{1-\varepsilon}$ pour la probabilité de $|\Delta(m)| > m^{(1+\varepsilon)/\varepsilon}$ pour au moins une valeur de $m \geqq n$.

Je n'ose imaginer que par le biais d'une étude approfondie de la fonction $\Delta(n)$ on puisse triompher de l'énigme posée par Riemann. Mais la vraisemblance de son hypothèse en est confirmée.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J'ai déjà tiré parti de cette idée (*Un demi-siècle de Notes aux Académies*, I, p. 37).

(*Institut Henri-Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 6e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le calcul des intégrales de normalisation.* Note (*) de M. **Frans Van den Dungen**, Correspondant de l'Académie.

Le calcul d'une intégrale de normalisation peut être effectuée sans intégration au moyen de la fonction à normaliser et de ses dérivées calculées en un point du domaine d'intégration.

1. Soit l'équation différentielle

$$L(y) = \lambda p(x) y,$$

L est un opérateur différentiel linéaire d'ordre pair autoadjoint et défini positif, la fonction continue $p(x)$ est positive ou nulle dans l'intervalle fermé x_1, x_2.

Si les solutions y doivent satisfaire à des conditions

$$U_k(y) = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, q)$$

en des points x_1, x', x'', ..., x_2, U_k étant un opérateur différentiel linéaire, le problème de l'intégration n'est possible que pour une suite discrète de valeurs propres positives. A chacune des valeurs λ_h correspond une fonction propre telle que

$$L(\varphi_h) = \lambda_h \varphi_h, \qquad U_k(\varphi_h) = 0.$$

La suite φ_h est fermée de sorte que toute fonction continue peut être représentée par une série $\Sigma a_h \varphi_h$.

Comme les fonctions propres sont orthogonales, le calcul des coefficients a_h est immédiat si ces fonctions sont normalisées, c'est-à-dire si

$$\int_{x_1}^{x_2} p \varphi_h^2 \, dx = 1,$$

ce qui est possible si l'on calcule au préalable pour une fonction non normalisée l'intégrale du premier membre qu'on nomme intégrale de normalisation.

2. Lord Rayleigh [1] a rencontré une pareille intégrale de normalisation dans l'étude des vibrations de flexion d'une barre et il a montré que le calcul ne nécessitait pas d'intégration, parce qu'on pouvait égaler l'intégrale de normalisation à la valeur d'un polynome en la fonction φ_h et ses dérivées calculées en une extrémité de la barre.

Le raisonnement de Lord Rayleigh fait appel à des considérations de similitude qu'il est impossible de généraliser dans le cas du système plus général défini ci-dessus. Toutefois, comme nous allons le montrer, nous pouvons établir le même théorème.

3. La recherche des fonctions propres peut être menée comme suit : on établit la forme de l'intégrale générale de (1) et l'on en détermine les

constantes en fonction de l'une d'entre elles au moyen des $q-1$ conditions

$$U_{k'}(y)=0 \qquad (k'=1, 2, \ldots, q-1).$$

Alors la dernière condition

$$U_q(y)=0$$

n'est autre que l'équation aux valeurs propres qui a pour racines les λ_h, de sorte que cette condition consiste en fait en une relation

$$\Phi(x_2, \lambda)=0$$

satisfaite pour $\lambda=\lambda_h$.

Il en résulte que si la dernière condition devait être vérifiée en x_2+dx, chaque λ_h aurait un accroissement $d\lambda_h$ tel que

$$\frac{\partial\Phi}{\partial x_2}dx_2+\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_h}d\lambda_h=0, \tag{1}$$

les dérivées étant calculées pour x_2 et λ_h.

Soit ψ_j une fonction propre et μ_j la valeur propre correspondante lorsque la dernière condition $U_q=0$ est vérifiée en x_2+dx. On a identiquement

$$\psi_j \mathrm{L}(\varphi_h)-\varphi_h \mathrm{L}(\psi_j)=(\lambda_h-\mu_j)\,p\varphi_h\psi_j.$$

Intégrons les deux membres entre x_1 et x_2, c'est-à-dire dans le domaine où φ_h est défini,

$$\int_{x_1}^{x_2}[\psi_j \mathrm{L}(\varphi_h)-\varphi_h \mathrm{L}(\psi_j)]\,dx=(\lambda_h-\mu_j)\int_{x_1}^{x_2}p\varphi_h\psi_j\,dx.$$

L'opérateur L étant autoadjoint, le premier membre s'intègre immédiatement : il vaut la différence entre la valeur du concomitant bilinéaire de φ_h et ψ_j calculé en x_2 et sa valeur calculée en x_1 [*cf.* (2)].

Les valeurs de φ_i et de ses dérivées satisfont en $x_1 \ldots x_2$ aux conditions $U_1=U_2=U_q=0$. Il en est de même pour ψ_j en x_1, x', x''. Quant aux valeurs de ψ_j et de ses dérivées en x_2, elles se calculent à partir de celles en x_2+dx_2 au moyen de

$$\psi_j(x_2)=\psi_j(x_2+dx)-\left(\frac{d\psi_j}{dx}\right)_{x_2}dx$$

et de formules analogues pour les diverses dérivées successives.

Le concomitant devient ainsi un polynome

$$\mathrm{P}(\varphi_h, \psi_j)\,dx$$

en φ_h, ψ_j et leurs dérivées calculées en x_2.

Si nous choisissons pour ψ_j la fonction propre qui tend vers φ_h si dx tend vers zéro, en même temps que

$$\mu_j=\lambda_h+d\lambda_h,$$

P tend vers une forme quadratique $Q_2(\varphi_i)$ de φ_i et à ses dérivées calculées en x_2 de sorte qu'au second ordre près, on a

$$(2) \qquad Q_2(\varphi_h)\,dx = -\,d\lambda_h \int_{x_1}^{x_2} p\varphi_h^2\,dx.$$

On déduit de (1) et (2), la valeur de l'intégrale de normalisation

$$\int_{x_1}^{x_2} p\varphi_h^2\,dx = \left[Q(\varphi_h) \frac{\dfrac{\partial\varphi_i}{\partial x}}{\dfrac{\partial\varphi_i}{\partial\lambda_i}} \right]_{x_2}.$$

Telle est la relation que nous voulions établir.

4. Voici deux exemples élémentaires :

A. Soit l'équation

$$\frac{d^4 y}{dx^4} = \lambda y,$$

avec les conditions aux limites, pour $x = 0$ et $x = l$, $y = y'' = 0$.

L'intégrale générale étant

$$y = \mathrm{A}\,\mathrm{ch}\,\nu x + \mathrm{B}\,\mathrm{sh}\,\nu x + \mathrm{C}\cos\nu x + \mathrm{D}\sin\nu x,$$

où ν est la racine arithmétique quatrième de λ, l'intégrale qui satisfait aux deux conditions aux limites pour $x = 0$ et à $y'' = 0$ pour $x = l$ est

$$y = \mathrm{sh}\,\nu x \sin\nu l + \sin\nu x\,\mathrm{sh}\,\nu l.$$

L'équation aux valeurs propres est alors

$$\mathrm{sh}\,\nu l \sin\nu l = 0.$$

Le concomitant bilinéaire est

$$\psi_j \frac{d^3\varphi_h}{dx^3} - \frac{d\psi_j}{dx}\frac{d^2\varphi_h}{dx^2} + \frac{d^2\psi_j}{dx^2}\frac{d\varphi_h}{dx} - \frac{d^3\psi_j}{dx^3}\varphi_h.$$

Il est nul pour $x = 0$ et sa valeur pour $x = l$ se réduit à

$$-\left(\frac{d\psi_j}{dx}\frac{d^3\varphi_h}{dx^3} + \frac{d^3\psi_j}{dx^3}\frac{d\varphi_k}{dx}\right)dx;$$

si ψ_j tend vers φ_h, il tend vers

$$-2\left(\frac{d\varphi_h}{dx}\frac{d^3\varphi_h}{dx^3}\right)_l dx$$

de sorte que

$$d\lambda \int_0^l \varphi_h^2\,dx = 2\left(\frac{d\varphi_h}{dx}\frac{d^3\varphi_h}{dx^3}\right)_l dx;$$

d'autre part, l'équation aux valeurs propres indique que

$$\nu l = k\pi, \qquad \text{avec} \quad \nu^4 = \lambda.$$

Donc

$$\frac{1}{4}\frac{d\lambda}{\lambda}=\frac{d\nu}{\nu}=\frac{dx}{l}.$$

Il reste donc

$$\int_0^l \varphi_h^2\,dx=2\left(\frac{d\varphi_h}{dx}\frac{d^3\varphi_h}{dx^3}\right)_l\frac{l}{4\lambda},$$

le calcul s'achève immédiatement.

B. L'équation différentielle étant

$$\frac{d^2y}{dx^2}=\frac{\lambda}{x}y,$$

avec les conditions aux limites $y=0$ pour $x=a$ et $x=b$, l'intégrale s'annulant pour $x=a$ est

$$y=\sqrt{x}\left[J_1(2\sqrt{\lambda x})N_1(2\sqrt{\lambda a})-J_1(2\sqrt{\lambda a})N_1(2\sqrt{\lambda x})\right],$$

de sorte que l'équation aux valeurs propres est

$$J_1(2\sqrt{\lambda b})N_1(2\sqrt{\lambda a})-J_1(2\sqrt{\lambda a})N_1(2\sqrt{\lambda b})=0$$

dont les racines λ_h ont été étudiées par Kalähne [3].

L'intégrale de normalisation est, cette fois,

$$\int_a^b \frac{1}{x}\varphi_h^2\,dx.$$

Le concomitant bilinéaire est

$$\psi_j\frac{d\varphi_h}{dx}-\varphi_h\frac{d\psi_j}{dx},$$

il s'ensuit que la différence des valeurs du concomitant en $x=b$ et $x=a$ se réduit à

$$\left(\psi_j\frac{d\varphi_h}{dx}\right)_b=-\left(\frac{d\psi_j}{dx}\right)_b\left(\frac{d\varphi_h}{dx}\right)_b db,$$

d'où, enfin,

$$\int_a^b \frac{1}{x}\varphi_h^2\,dx=-\left(\frac{d\varphi_h}{dx}\right)_b^2\frac{db}{d\lambda_h}=-\frac{\partial\Phi}{\partial b}\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_h},$$

les dérivées partielles se calculent à partir de

$$\Phi(b,\lambda_2)=\sqrt{b}\left[J_1(2\sqrt{\lambda_h b})N_1(2\sqrt{\lambda_h a})-J_1(2\sqrt{\lambda_h a})N_1(2\sqrt{\lambda_h b})\right].$$

En utilisant les relations bien connues

$$Z_1'=-\frac{1}{x}Z_1+Z_0,$$

$$N_0J_1-N_1J_0=\frac{2}{\pi x},$$

on trouve

$$\int_a^b \frac{1}{x}\varphi_h^2\,dx=\frac{1}{\pi^2\lambda_h}\left[1-\left(\frac{J_1(2\sqrt{\lambda_h a})}{J_1(2\sqrt{\lambda_h b})}\right)^2\right].$$

7. La méthode est applicable à une équation non autoadjointe, à condition de définir les ψ_j à partir de l'équation adjointe, on obtient ainsi la valeur de

$$\int_a^b \varphi_h \psi_h \, dx.$$

Elle s'étend aussi aux domaines à plusieurs dimensions.

(*) Séance du 28 octobre 1964.
(1) Lord RAYLEIGH, *The theory of sound*, Londres, § 164.
(2) TH. VOGEL, *Les fonctions orthogonales*, C. N. R. S., Paris, 1953.
(3) A. KALÄHNE, *Z. Math. Phys.*, 54, 1907, p. 55.

(*Université libre de Bruxelles,*
50, *avenue F.-D. Roosevelt, Bruxelles*, 5e.)

ARITHMÉTIQUE. — *Sur la partition des nombres.*
Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

Les fonctions C_n et C'_n qui comptent respectivement les solutions non négatives et les solutions positives de l'équation diophantienne $\sum_{i=1}^{k} a_i X_i = n$ sont liées par $C'(n) = (-1)^{k-1} C(-n)$ (1). Application : si les a_i sont premiers deux à deux $C_n = P(n) + \psi(n)$, où $\psi(n)$ est périodique; on donne au polynome $P(n)$ une forme relativement concise.

Euler a établi que C_n a une fraction génératrice $f(t)$, telle que

(1) $$f(t) = \frac{1}{\prod_{i=1}^{k} (1 - t^{a_i})} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n t^n,$$

(2) $$-f(t) = \sum_{n=1}^{\infty} C(-n) \frac{1}{t^n} \quad (2).$$

En remplaçant dans (2) t par $1/t$, il vient en tenant compte de (1),

(3) $$\frac{(-1)^{k-1} t^{\sum a_i}}{\prod_{i=1}^{k} (1 - t^{a_i})} = (-1)^{k-1} t^{\sum a_i} \sum_{n=0}^{\infty} C_n t^n = \sum_{n=1}^{\infty} C(-n)\, t^n.$$

En identifiant dans la dernière identité les coefficients de t^n, on obtient

(4) $$(-1)^{k-1} C\left(n - \sum a_i\right) = C(-n).$$

D'autre part, si dans le système $\sum_{i=1}^{k} a_i X_i = n$, $X_i > 0$, on fait le changement de variables $X_i = x_i + 1$, il devient

$$\sum_{i=1}^{k} a_i x_i = n - \sum a_i, \qquad x_i \geq 0.$$

Par suite,

(5) $$C'(n) = C\left(n - \sum a_i\right).$$

De (4) et (5), il résulte

(6) $$C'(n) = (-1)^{k-1} C(-n).$$

Remarque. — Les identités (3) ou (6) montrent que $C(-n) = 0$ *pour tout entier positif n inférieur à* $\sum a_i$.

THÉORÈME. — *Le polynome* $P(n)$, *qui figure dans* $C(n) = P(n) + \psi(n)$ *si les* a_i *sont premiers deux à deux, est une fonction paire ou impaire en* $n' = n + (1/2)\sum a_i$, *suivant la parité du degré* $k - 1$ *de* $P(n)$.

Soit $P(n) = f\left[n + (1/2)\sum a_i\right]$. Alors (6) et (5) s'écrivent

$$C'_n = (-1)^{k-1} f\left(-n + \frac{1}{2}\sum a_i\right) + (-1)^{k-1}\psi(-n), \tag{7}$$

$$C'_n = C_{n-\sum a_i} = f\left(n - \frac{1}{2}\sum a_i\right) + \psi\left(n - \sum a_i\right). \tag{8}$$

Or, d'après une Note précédente [3],

$$\psi(n) = \sum_{i=1}^{k} \Phi_{a_i}(n),$$

où

$$\Phi_{a_i}(n) = \frac{1}{2^{k-2} a_i} \sum_{p=1}^{\frac{a-1}{2}} F(p) \quad (a_i \text{ impair}), \qquad \Phi_{a_i}(n) = \frac{(-1)^n}{2^{k-1} a_i} + \frac{1}{2^{k-2} a_i} \sum_{p=1}^{\frac{a-2}{2}} F(p) \quad (a_i \text{ pair}),$$

en posant

$$\frac{\cos\left[\frac{k-1}{2}\pi - \frac{2n - a_i + \sum a_i}{a_i}\pi p\right]}{\prod_{j \neq i} \sin \frac{a_j}{a_i}\pi p} = F(p).$$

Par suite,

$$\psi\left(n - \sum a_i\right) = (-1)^{k-1}\psi(-n),$$

et en comparant (7) et (8), on voit que

$$f\left(n - \frac{1}{2}\sum a_i\right) = (-1)^{k-1} f\left(-n + \frac{1}{2}\sum a_i\right), \qquad \text{ou} \quad f(-n') = (-1)^{k-1} f(n').$$

En désignant les coefficients a_i par $a, b, c, \ldots$, on trouve en particulier, avec des notations évidentes,

si $k = 2$, $\quad ab\,P(n) = n'$;

si $k = 3$, $\quad 2abc\,P(n) = n'^2 - \dfrac{\sum a^2}{12}$;

si $k = 4$, $\quad 6abcd\,P(n) = n'^3 - \dfrac{\sum a^2}{4} n'$;

si $k = 5$, $\quad 24abcde\,P(n) = n'^4 - \dfrac{\sum a^2}{2} n'^2 + \dfrac{1}{24}\left[\dfrac{\left(\sum a^2\right)^2}{2} + \dfrac{\sum a^4}{5}\right]$;

si $k = 6$, $\quad 120abcdef\,P(n) = n'^5 - \dfrac{5\sum a^2}{6} n'^3 + \dfrac{5}{24}\left[\dfrac{\left(\sum a\right)^2}{2} + \dfrac{\sum a^4}{5}\right] n'$.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) C'est un cas particulier de la *loi de réciprocité*, que j'ai formulée comme conjecture et démontrée dans quelques cas (*Comptes rendus*, 250, 1960, p. 959-961, théorème 4) : *Soit* P_1 *un polyèdre rationnel à k dimensions et* P_n *son homologue dans l'homothétie de rapport entier n centrée à l'origine. Les fonctions* C_n *et* C'_n *qui comptent les points entiers du polyèdre* P_n *respectivement fermé ou ouvert sont liées par* $C'(n) = (-1)^k C(-n)$.

Une démonstration générale de cette loi a été donnée récemment par C. Chabauty (*Colloque international de Clermont-Ferrand*, avril 1964).

(2) Cette formule est citée par T. Popoviciu (*Acad. R. P. R., Filiala Cluj, Studii şi cercetari ştiintifice*, 1-2, anul IV, 1953, p. 8).

(3) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4801-4803.

(11, *rue de Bruges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ANALYSE p-ADIQUE. — *Comportement local d'une fonction d'une variable p-adique à valeurs p-adiques.* Note (*) de Mme **Françoise Tison**, présentée par M. Paul Montel.

L'étude de ([1]) $|[f(x)-f(x_0)]/(x-x_0)|$ au voisinage de x_0 conduit à la définition de fonction régulière (resp. singulière) en un point, propriétés qui coïncident, quand f est dérivable en x_0, avec $f'(x_0)\neq 0$ [resp. $f'(x_0)=0$]. Application aux fonctions continues et univalentes dans un compact.

1. *Définition.* — Soit

$$b=\varliminf_{\substack{x\to x_0\\ x\neq x_0}}\left|\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0}\right|,$$

où f est une fonction définie sur une partie A de Q_p et à valeurs dans Q_p et x_0 un point de l'intérieur de A :

si $b>0$, nous dirons que f est régulière au point x_0;

si $b=0$, nous dirons que f est singulière au point x_0.

Dans la suite, $B_\rho(x_0)$ désigne la boule de centre x_0 et de rayon ρ, $B^*_\rho(x_0)$ est la même boule privée du point x_0.

2. *Fonction régulière en un point.* — f régulière au point x_0 est équivalente à :

1° *il existe un nombre positif b et une boule* $B_\rho(x_0)$ *tels que*

$$x\in B^*_\rho(x_0)\ \Rightarrow\ 0<b\leq\left|\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0}\right|;$$

2° *il existe une suite* x_n *telle que*

$$\lim_{n\infty} x_n=x_0 \qquad \text{et} \qquad \left|\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0}\right|=b.$$

Remarques. — Si f est régulière au point x_0 :

a. $x\neq x_0$, $x\in B_\rho(x_0)\Rightarrow f(x)\neq f(x_0)$, c'est-à-dire que f ne prend qu'une fois la valeur $f(x_0)$ dans $B_\rho(x_0)$;

b. il existe une suite x_n telle que

$$\lim_{n\infty} x_n=x_0 \qquad \text{et} \qquad \lim_{n\infty} f(x_n)=f(x_0);$$

c. si de plus, f est dérivable au point x_0, $b=|f'(x_0)|$. Donc $f'(x_0)\neq 0$ et il existe $\rho>0$ tel que

$$x\in B^*_\rho(x_0)\ \Rightarrow\ \left|\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0}\right|=|f'(x_0)|.$$

3. *Fonction singulière en un point.* — Pour tout $b>0$ et pour tout $\rho>0$, il existe $x\in B^*_\rho(x_0)$ tel que

$$\left|\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0}\right|\leq b,$$

ce qui équivaut à :

Il existe une suite x_n, $x_n \neq x_0$ telle que

$$\lim_{n\infty} x_n = x_0 \quad et \quad \lim_{n\infty} \left| \frac{f(x_n) - f(x_0)}{x_n - x_0} \right| = 0.$$

Si f est dérivable et singulière au point x_0, alors $f'(x_0) = 0$.

Pour une fonction dérivable au point x_0, on constate que

$$f \text{ régulière en } x_0 \iff f'(x_0) \neq 0,$$
$$f \text{ singulière en } x_0 \iff f'(x_0) = 0.$$

4. *Fonction uniformément régulière sur une partie* A *de* Q_p. — Soit une fonction f régulière en tout point de A : pour tout x, il existe $b(x)$ et $\rho(x)$ tels que

$$0 < |x' - x| \leq \rho(x) \Rightarrow 0 < b(x) \leq \left| \frac{f(x') - f(x)}{x' - x} \right|,$$

f sera dite uniformément régulière sur A si ρ et b ne dépendent pas de x. Donc :

f uniformément régulière sur A $\Leftrightarrow$ il existe b et ρ réels positifs tels que

$$0 < |x' - x| \leq \rho \Rightarrow 0 < b \leq \left| \frac{f(x) - f(x')}{x - x'} \right|.$$

Théorème 1. — *Une fonction f strictement dérivable et régulière* ([2]) *en tout point d'un compact est uniformément régulière sur ce compact; on rappelle qu'une application définie dans un ouvert d'un espace vectoriel topologique normé et séparé, et à valeurs dans un espace vectoriel topologique séparé est dite* strictement dérivable *en x_0 si*

$$f(x) - f(x') = f'(x_0).(x - x') + o(x - x')$$

quand $(x, x') \to (x_0, x_0)$, une fonction à dérivée première continue en un point est strictement dérivable en ce point.

Théorème 2. — *Une fonction uniformément régulière sur une partie* A *de* Q_p *est inversible dans toute boule de rayon* ρ *contenue dans* A (ρ est le nombre > 0 défini au début du paragraphe 4).

Soit $B_\rho \subset A$, $x \in B_\rho$, $x' \in B_\rho$

$$x \neq x' \Rightarrow f(x) \neq f(x'),$$

la fonction inverse g est définie dans $f(B_\rho)$; elle est continue. Si f est dérivable en tout point de B_ρ, sa dérivée ne s'annule pas sur B_ρ; alors g est aussi dérivable, à dérivée $\neq 0$. Si f est à dérivée première continue, il en est de même de g qui est encore uniformément régulière sur $f(B)$.

5. *Fonction continue et univalente dans un compact* A. — Considérons une fonction continue définie dans un compact $A \ni x_0$ et telle que

$$\forall b > 0, \ \exists x \neq x_0, \ x \in A \quad \text{tel que} \quad \left| \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} \right| \leq b.$$

Alors il existe une suite x_n de A telle que

$$\lim_{n=\infty}\left|\frac{f(x_n)-f(x_0)}{x_n-x_0}\right|=0,$$

cette suite a au moins un point adhérent ξ; si $\xi\neq x_0$, f étant continue, $f(\xi)=f(x_0)$; donc les points adhérents de la suite x_n sont des points où f prend la valeur $f(x_0)$. S'il n'y en a pas d'autres que x_0, la suite x_0 converge vers x_0 et f est singulière en x_0.

Supposons maintenant que f soit univalente dans A :

— ou bien il existe $x_0\in A$ tel que

$$(P_{x_0}):\quad \forall b>0,\ \exists x\neq x_0,\ x\in A \quad\text{tel que}\quad \left|\frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0}\right|\leq b,$$

alors f est singulière en x_0;

— ou bien $\forall x\in A$, $\exists b>0$ tel que $\forall x'\neq x$, $x'\in A$,

$$\left|\frac{f(x')-f(x)}{x'-x}\right|\geq b.$$

on en tire la conclusion suivante :

Si f est univalente et strictement dérivable dans un compact A :

1° les points où $f'(x)$ s'annule sont les points x_0 possédant la propriété P_{x_0}.

Exemple : la fonction de Dieudonné ([3])

$$x=a_0+a_1p+\ldots+a_np^n+\ldots,$$
$$f(x)=a_0+a_1p^2+\ldots+a_np^{2n}+\ldots$$

est univalente, dérivable, et possède la propriété P en tout point de la boule unité.

2° si $f'(x)$ ne s'annule pas dans A, il existe deux nombres réels positifs a et b tels que $\forall(x,x')\in A\times A$, $x\neq x'$,

$$0<b\leq\left|\frac{f(x)-f(x')}{x-x'}\right|\leq a.$$

Exemple : $x\to e^x$ pour $|x|<1$.

COROLLAIRE. — *Pour qu'une fonction univalente, strictement dérivable dans un compact, ait une dérivée qui ne s'annule pas dans ce compact, il faut et il suffit qu'il existe a réel positif tel que*

$$\left|\frac{f(x)-f(x')}{x-x'}\right|\leq a$$

quel que soit $(x,x')\in A\times A$, $x\neq x'$.

Tout ce qui précède s'applique sans changement à une fonction définie dans un corps local à valuation discrète, prenant ses valeurs dans un espace de Banach sur ce corps.

Conclusion. — Il semble que les notions de fonction régulière ou singulière soient mieux adaptées à l'étude des fonctions p-adiques que la notion de fonction dérivable; en effet, soit f une fonction continue sur l'anneau Z_p,

représentée par sa série d'interpolation $\sum_{n \geq 0} a_n \binom{x}{n}$; on sait (4) que $|[f(x) - f(x')]/(x - x')|$ s'exprime commodément en fonction des a_n; on peut donc espérer caractériser une fonction uniformément régulière dans Z_p plus simplement qu'une fonction continûment différentiable.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) Dans la Note, $x \to |x|$ désigne la norme déduite de la valuation du corps Q_p des p-adiques.

(2) BOURBAKI, *Variétés différentiables et analytiques*, Fascicule de Résultats (à paraître).

(3) DIEUDONNÉ, *Bull. Soc. math. Fr.*, 2e série, 68, 1944, p. 90.

(4) MAHLER, *J. für reine und angew. Math.*, 199, 1958, p. 31.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux,*
20, cours Pasteur, Bordeaux, Gironde).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Mesures sur les espaces vectoriels topologiques faibles, mesures de Radon et compactifiés affines.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Bony** et **Philippe Courrège** présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition d'une intégrale affine sur l'espace faible E comme une forme linéaire positive sur l'espace b(E) des fonctions affines par morceaux bornées sur E. Décomposition de toute intégrale affine en la somme d'une mesure cylindrique (au sens de Gelfand et Vilenkin) et d'une intégrale affine « portée par l'infini ».

Introduction du compactifié affine Ê de E, et établissement d'une correspondance biunivoque entre les intégrales affines sur E et les mesures de Radon sur l'espace compact Ê. On montre que si E est complet et non métrisable, il peut exister des mesures cylindriques sur E ayant un support affine vide.

1. *Intégrales affines.* — E étant un espace faible, on désigne par a(E) le sous-espace vectoriel réticulé de C(E) engendré par l'espace des formes affines continues, et par b(E) le sous-espace réticulé de a(E) formé des fonctions bornées.

Toute fonction $f \in a(\mathrm{E})$ peut s'écrire $f = \sup\limits_{1 \leq i \leq m} a_i - \sup\limits_{1 \leq j \leq m} b_j$ où les a_i et b_j sont des formes affines continues sur E. Pour cette raison, les éléments de a(E) sont appelées les *fonctions affines par morceaux* sur E.

Définition 1. — *On appelle intégrale affine sur* E *toute forme linéaire positive sur l'espace réticulé* b(E).

On définit canoniquement l'image d'une intégrale affine par une application linéaire continue.

Si E *est de dimension finie*, la relation $\theta(f) = \int f d\mu (f \in b(\mathrm{E}))$ associe biunivoquement une intégrale affine θ à la mesure de Radon ≥ 0 bornée μ sur l'espace localement compact E, et les intégrales affines ainsi associées aux mesures de Radon sur E sont exactement les *intégrales de Daniell sur* b(E).

On n'obtient pas ainsi toutes les intégrales affines sur E comme le montre l'intégrale affine θ_x définie par $\theta_x(f) = \lim\limits_{\alpha \to \infty} f(\alpha x)\ (f \in b(\mathrm{E}))$ où x est un élément fixé de E.

2. *Intégrales affines et mesures coniques.* — Si h(E) désigne le sous-espace vectoriel réticulé de C(E) engendré par le dual E' de E, a(E) est somme directe de b(E) et h(E), et toute forme linéaire positive sur a(E) s'écrit, d'une manière et d'une seule, comme la somme d'une intégrale affine et d'une mesure conique sur E [forme linéaire positive sur h(E), *voir* (2) et (3)].

3. *Intégrales affines et mesures cylindriques.* — Soient E un espace vectoriel sur R, et T un ensemble de formes linéaires sur E, *indépendantes et séparant les points de* E; muni de la topologie initiale associée à l'ensemble T de formes linéaires E est un espace faible (séparé); et tout espace

faible peut être obtenu de cette manière. Désignons, pour chaque partie U de T, par Λ_U l'application $x \to (u(x))_{u \in U}$ de E dans l'espace produit R^U; si U est fini, Λ_U applique E *sur* R^U, et Λ_T et un isomorphisme de E dans l'espace produit R^T qui apparaît ainsi comme le complété de E. Désignons enfin par Δ_T l'ensemble des parties finies de T.

Toute fonction $f \in b(E)$ est de la forme $f = f_U \circ \Lambda_U$ où $U \in \Delta_T$ et $f_U \in b(R^U)$. Il en résulte que, si, pour chaque intégrale affine θ sur E, on pose $\theta_U = \Lambda^U(\theta)$ pour chaque $U \in \Delta_T$, on établit une correspondance biunivoque entre les intégrales affines sur E, et les *systèmes projectifs* $(\theta_U)_{U \in \Delta_T}$ d'intégrales affines relatifs à la famille projective $(R^U)_{U \in \Delta_T}$ d'espace de dimension finie.

Définition 2. — *On appelle mesure cylindrique sur* E *toute intégrale affine* θ *sur* E *telle que, pour toute partie finie* U *de* T *l'intégrale affine* $\theta_U = \Lambda_U(\theta)$ *sur* R_U *est une intégrale de Daniell sur l'espace réticulé* $b(R^U)$.

Il y a ainsi (*voir* le n° 1 ci-dessus) équivalence entre la donnée d'une mesure cylindrique sur E, et celle d'un *système projectif* $(\mu_U)_{U \in \Delta_T}$ *de mesures de Radon positives bornées relatives* à la famille projective $(R^U)_{U \in \Delta_T}$ d'espaces localement compacts; donc aussi entre la donnée d'une mesure cylindrique et celle d'une mesure d'ensembles cylindriques sur E au sens de Gelfand et Vilenkin [*voir* ([5]) et ([6])].

On a alors les résultats suivants :

Théorème 1. — *Les mesures cylindriques sur l'espace faible* E *forment une* bande *dans le cône des intégrales affines* (*d'où une décomposition canonique d'une intégrale affine comme somme d'une mesure cylindrique et d'une intégrale affine étrangère à toute mesure cylindrique*; *la mesure* θ_x *définie au n°* 1 *est un exemple de telle mesure*).

Théorème 2. — *Si* E *est un espace faible complet, pour qu'une intégrale affine sur* E *soit une mesure cylindrique, il faut et il suffit qu'elle soit une* intégrale de Daniell *sur* $b(E)$.

4. *Compactifié affine d'un espace faible.* — Utilisant un théorème général de compactification [*voir* par exemple ([1]) et ([4])], on établit le résultat suivant :

Théorème 3. — *Soit* E *un espace faible. Il existe un espace compact* $\hat{E}$, *et un seul à un isomorphisme près, tel que :*

a. E *est un sous-espace topologique de* $\hat{E}$, *dense dans* $\hat{E}$;

b. toute fonction $f \in b(E)$ *se prolonge* (*de façon unique d'après a*) *en une fonction* $\hat{f} \in C(\hat{E})$;

c. les fonctions $\hat{f}$ *où* f *décrit* $b(E)$ *séparent les points de* $\hat{E}$ [*et forment, puisque* $b(E)$ *est réticulé, un sous-espace dense de* $C(\hat{E})$].

En outre, pour toute intégrale affine θ *sur* E, *il existe une mesure de Radon positive* $\hat{\theta}$ *sur* $\hat{E}$, *et une seule telle que*

$$\hat{\theta}(\hat{f}) = \theta(f) \qquad \textit{pour tout } f \in b(E).$$

DÉFINITION 3. — $\hat{E}$ *est appelé le compactifié affine de* E.

5. Dans le cas où E *est métrisable* et complet, les mesures cylindriques sont les intégrales affines θ pour lesquelles $\hat{\theta}$ est portée par $\hat{E}$:

THÉORÈME 4. — *Soient* E *un espace faible et* $\hat{E}$ *son compactifié affine :*

1° *pour que* E *soit ouvert dans* $\hat{E}$, *il faut et il suffit que* E *soit de dimension finie;*

2° *si* E *est métrisable et complet (c'est-à-dire isomorphe à* R^{N}) E *est un* G_δ *dans* $\hat{E}$, *et pour qu'une intégrale affine* θ *sur* E *soit une mesure cylindrique, il faut et il suffit que la mesure de Radon* $\hat{\theta}$ *sur* $\hat{E}$ *soit portée par* E.

6. *Support affine; cas où* E *est non métrisable.*

DÉFINITION 4. — *On dit qu'une intégrale affine* θ *sur l'espace faible* E *est* affinement portée *par un sous-ensemble fermé* C *de* E *si* C *est non vide et si* $f \in b(E)$ *et* $f \geq 0$ *sur* $C \Rightarrow \theta(f) \geq 0$. *On appelle support affine de* θ *l'intersection des sous-ensembles fermés de* E *par lesquels* θ *est affinement portée.*

DÉFINITION 5. — *On dit qu'une intégrale affine* θ *sur* E *est pseudo-portée par* E, *si* θ *est pseudo-portée par* E *dans* $\hat{E}$ [*autrement dit,* $\hat{\theta}(K) = 0$ *pour tout compact* $K \subset \hat{E} - E$].

THÉORÈME 5. — *Il existe un espace faible complet (non métrisable) et, sur cet espace, une mesure cylindrique non nulle ayant un support affine vide.*

Pour construire une telle mesure on peut procéder comme suit : soit E un espace faible, φ une forme linéaire continue non nulle sur E, et F l'hyperplan $\{\varphi = 1\}$. Toute fonction $g \in b(F)$ se prolonge de façon unique en une fonction $\tilde{g} \in h(E)$ nulle sur $\{\varphi \leq 0\}$. Si μ est alors une mesure canonique sur E; on définit une intégrale affine $\tilde{\mu}$ sur F en posant $\tilde{\mu}(g) = \mu(\tilde{g})\,(g \in b(F))$. Si E est complet, $\tilde{\mu}$ est une intégrale de Daniell donc (théorème 2) une mesure cylindrique. En outre le support affine de $\tilde{\mu}$ est contenu dans $S_\mu \cap F$ (où S_μ est le support de μ).

On obtient alors le contre-exemple cherché en considérant une mesure conique μ non nulle de support vide introduite par Choquet dans ([3]), proposition 9. Par contre :

THÉORÈME 6. — *Soient* E *un espace faible, et* θ *une intégrale affine sur* E, *non nulle et pseudo-portée par* E : θ *est une mesure cylindrique, son support affine* S_θ *est non vide, et porte affinement* θ.

Des théorèmes 5 et 6, on déduit que quand un espace faible complet n'est pas métrisable la mesure de Radon $\hat{\theta}$ associée à une mesure cylindrique θ non nulle peut être portée par un compact K de $\hat{E}$ disjoint de E.

7. *Application au théorème de Kolmogorov.* — Soit θ une mesure cylindrique sur l'espace faible complet E; si $\mathcal{B}$ désigne la tribu sur E engendrée par les applications Λ_U, $U \in \Delta_T$, il résulte du théorème 4, 2°, que $M \in \mathcal{B}$ et $M \supset E \Rightarrow \hat{\theta}(M) = \hat{\theta}(E)$; on en déduit l'existence d'une mesure positive bornée (σ-additive) ν sur la tribu $\mathcal{B}$ telle que $\theta(f) = \int_E f\,d\nu$ pour

tout $f \in b(E)$, et aussi telle que $\nu(\Lambda_U^{-1}(A)) = \mu_U(A)$ pour tout $U \in \Delta_T$ et $A \in \mathcal{B}_{R^U}$ [où $(\mu_U)_{U \in \Delta_T}$ est le système projectif de mesures de Radon définissant 0, n° 3]. Autrement dit, on obtient par ce moyen, une démonstration du théorème de Kolmogorov.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) H. Bauer, *Math. Z.*, 65, 1956, p. 448.
(2) G. Choquet, *Mesures coniques maximales sur les cônes convexes faiblement complets*; Séminaire Théorie du Potentiel, Paris, 1961-1962.
(3) G. Choquet, *Comptes rendus*, 225, 1962, p. 445.
(4) P. Courrège, *Mesures sur les espaces vectoriels topologiques faibles et mesures de Radon; compactifié affine.* Séminaire d'initiation à l'analyse; Paris, 1962-1963.
(5) Gelfand et Vilenkin, *Fonctions généralisées*, Moscou, 1961.
(6) *Mesures sur les EVT* d'après Gelfand et Vilenkin; exposé multigraphié de M. Guichardet, Paris, 1962.

(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une propriété universelle de l'espace des distributions de M. Schwartz.* Note (*) de M. **André Martineau**, présentée par M. Paul Montel.

La plupart des espaces nucléaires de l'analyse sont plongeables comme sous-espaces de $\mathcal{D}'$ ou d'un espace $\mathcal{D}'^{N}$, N étant un cardinal inférieur ou égal à $2^{\aleph_0}$.

Nous suivons les notations de l'ouvrage de M. Grothendieck ([2]).

1. La classe des espaces *s*-nucléaires.

Définition 1. — *Un espace* E *est dit s-nucléaire si, quel que soit le voisinage convexe disqué* U *de zéro dans* E, *il existe un voisinage convexe disqué* V *de zéro tel que l'application naturelle de* E_V *dans* E_U *se factorise continûment à travers l'espace s des suites à décroissance rapide.*

Un tel espace se plonge naturellement dans un produit d'espaces *s*. On a l'équivalence des propriétés suivantes :

a. E est *s*-nucléaire; *b.* pour tout voisinage convexe disqué U, il en existe un autre V tel que l'application naturelle de $\hat{E}_V$ dans $\hat{E}_U$ soit nucléaire d'ordre zéro [espaces ultra-nucléaires de ([1])]; *c.* pour tout voisinage convexe disqué U, il en existe un autre V tel que l'application naturelle de $E_{\hat{V}}$ dans $E_{\hat{U}}$ se factorise à travers un dual de Fréchet nucléaire $\Sigma_{V,U}$; *c'.* remplacer $\Sigma_{V,U}$ par s', l'espace des suites à croissance lente; *d.* dans le dual de E toute partie équicontinue est dans l'enveloppe convexe disquée d'une suite à décroissance très rapide (une suite est à décroissance très rapide si elle est à décroissance rapide dans E'_B, où B est une partie équicontinue convexe disquée de E').

2. Propriétés de permanence. — Grâce aux caractérisations précédentes, et avec le

Lemme. — *Soit* F_i *une suite d'espaces de Banach et, pour tout* i, A_i *une partie nucléaire d'ordre zéro dans* F_i ([2]), *alors* $A = \prod_i A_i$ *est nucléaire d'ordre zéro dans* $\prod_i F_i$;

il vient le

Théorème 1. — *Un sous-espace, un produit quelconque, un quotient séparé, une somme directe dénombrable, un complété, un produit tensoriel complété* $\prod$ *d'espaces s-nucléaires est s-nucléaire.*

3. Propriétés universelles de l'espace $\mathcal{D}'$.

Lemme. — *Tout dual de Fréchet nucléaire est un espace s-nucléaire* qui résulte de *d* (§ 1) et du théorème 11 [corollaire 4, chap. II de ([2])].

On obtient alors le

THÉORÈME 2. — *La classe des espaces s-nucléaires est la classe des sous-espaces des espaces* $\mathcal{D}'^{\mathrm{N}}$ *où* $\mathcal{D}'$ *est l'espace de Schwartz des disbributions sur* **R**, *ou celle des sous-espaces de* s'^{N}.

Le dual de $\mathcal{D}'$ n'est pas s-nucléaire. On voit, par contre, que si E est limite inductive dénombrable séparée et complète de Fréchet s-nucléaires E_i, son dual est s-nucléaire. Notons en passant qu'il ne suffit pas, suggestion de ([2]) (chap. II, p. 42) que les parties bornées d'un espace s-nucléaire quasi complet soient métrisables pour que son dual soit nucléaire, on prendra en exemple un espace de Hilbert séparable muni de sa topologie affaiblie.

4. SOUS-ESPACES DE $\mathcal{D}'$. — On voit que la *catégorie des sous-espaces de* $\mathcal{D}'$ *et celle des sous-espaces de* $s'^{\aleph_0}$ *sont égales*, donc la catégorie des sous-espaces de $\mathcal{D}'^{\aleph_0}$ est identique à celle des sous-espaces de $\mathcal{D}'$.

PROPOSITION 1. — *Si* Ω *est ouvert (non vide) dénombrable à l'infini d'une variété de classe* C^∞, *de dimension* ≥ 1, *la classe des sous-espaces de* $\mathcal{D}'(\Omega)$ *est isomorphe à celle des sous-espaces de* $\mathcal{D}'$.

On peut *conjecturer* que la catégorie des sous-espaces fermés de $\mathcal{D}'$ est exactement celle des limites projectives dénombrables de duals de Fréchet s-nucléaires; il revient au même de vérifier que tout dual de Fréchet nucléaire est un sous-espace de s', donc que tout Fréchet nucléaire est un quotient de l'espace s.

PROPOSITION 2. — *Si* V *est une variété de classe* C^∞, *dénombrable à l'infini*, $\varepsilon(\mathrm{V})$ (*l'espace des fonctions indéfiniment dérivables sur* V) *est quotient de* s.

On se ramène au cas connexe. Ensuite, il est connu que $\varepsilon(\mathrm{R}) \simeq s^{\aleph_0}$, d'où

$$\varepsilon(\mathbf{R}^n) = \varepsilon(\mathrm{R}) \hat{\otimes} \ldots \hat{\otimes} \varepsilon(\mathrm{R}) \simeq s^{\aleph_0},$$

donc plongeant V comme sous-variété d'un espace $\mathbf{R}^{\mathrm{N}}$, on déduit que $\varepsilon(\mathrm{V})$ est quotient de s^{N}. L'espace des fonctions $f(x, y)$ indéfiniment dérivables et doublement périodiques de période 1 est isomorphe à $s \hat{\otimes} s$ par la transformation de Fourier, ce dernier espace étant isomorphe à s. L'application

$$[(x, y) \to f(x, y)] \to [x \to f(x, 0)]$$

définit un homomorphisme de s sur $s^{\aleph_0}$.

C.Q.F.D.

PROPOSITION 3. — *Si* V *est une variété de Stein, ou un ouvert de* $\mathbf{C}^n$, $\mathrm{H}(\mathrm{V})$ *est un quotient de* s.

Comme précédemment, on se ramène au cas de $\mathrm{H}(\mathbf{C})$ qui résulte, en posant $\lambda_n = k^n$, où $k < 1$, de la

PROPOSITION 4. — *Soit* $\lambda = (\lambda_n)$ *une suite à termes positifs de puissance* $p^{\text{ième}}$ *sommable*, $p > 0$, $\lambda_n \neq 0$ *pour tout* n. *On considère l'espace* $s(\lambda)$ *des*

suites $x = (x_n)$ *telles que*

$$\sup_n \left(\frac{x_n}{\lambda_n^k} \right) = p_k(x) < +\infty \quad \textit{pour tout } k.$$

C'est un espace nucléaire facteur direct de s.

Il vient le

THÉORÈME 3. — 1° *Les Fréchet s-nucléaires sont exactement les sous-espaces de Fréchet de* $\mathcal{D}'$ (exemple : espace des solutions d'une équation linéaire aux dérivées partielles hypo-elliptique).

2° *Si* V *est une variété analytique complexe dénombrable à l'infini,* H(V) *est un sous-espace de* $\mathcal{D}'$; *si, de plus* V *est de Stein (ou ouvert de* $\mathbf{C}^n$), *son dual est aussi un sous-espace de* $\mathcal{D}'$.

3° *Si* ρ *est une norme complexe sur* $\mathbf{C}^n$, *l'espace des fonctions holomorphes* f *telles que* $|f(z)| \leq K \exp[A \rho(z)]^k$ *pour un* A, *muni de sa topologie naturelle d'espace,* $\mathcal{DF}$ *est un sous-espace de* $\mathcal{D}'$ *ainsi que son dual.*

4° *Si* W *est une variété analytique réelle dénombrable à l'infini,* H(W) *(l'espace des fonctions analytiques sur* W) *est isomorphe à un sous-espace homologique de* $\mathcal{D}'$.

5° *Si* F *est une partie fermée de* $\mathbf{C}$, *plus généralement si* F *est une partie fermée de* $\mathbf{C}^n$ *satisfaisant à une hypothèse de pseudo-convexité linéelle,* $H_{\rho,F}(V)$ *est isomorphe à un sous-espace de* $\mathcal{D}'$ [*cf.* ([3]), préliminaires].

6° *Sans hypothèse de pseudo-convexité, les espaces du type* 4, 5 *et leurs duals sont au moins plongeables dans* $\mathcal{D}'^{2^{\aleph_0}}$.

Nous disons qu'un fermé est linéellement pseudo-convexe s'il admet un système fondamental de compacts dont le complémentaire est réunion d'hyperplans. Nous ignorons si les hypothèses de pseudo-convexité rencontrées sont nécessaires.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) CH. BESSAGA et A. PELTCHINSKI, *Dokl. Akad. Nauk U. R. S. S.*, 134, n° 4, 1960, p. 745-748 (en russe).

([2]) A. GROTHENDIECK, *Produits tensoriels topologiques et espaces nucléaires* (*Memoirs Amer. Soc.*, n° 16, 1955).

([3]) A. MARTINEAU, *J. Anal, Math.*, 11, Jérusalem, 1963, p. 1-164.

(1, *rue du Commerce, Montpellier, Hérault.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur le calcul effectif de certaines intégrales devenant infinies à l'une des limites d'intégration.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Henri Villat.

Un problème, relevant de l'équation de la chaleur, peut conduire à un développement asymptotique, procédant selon les inverses des puissances du temps t, série divergente qu'on sait représenter effectivement la solution, mais qui, transportée dans une intégrale sur un intervalle partant de *zéro*, ne peut aboutir à un résultat numérique, même si ladite intégrale est prise pour une valeur notable du temps.

Soit, par exemple, un milieu semi-illimité à une dimension x, en repos thermique initial, sur la face $x = 0$ duquel est maintenue, à partir du temps $t = 0$, la température $\theta(t)$, de valeur initiale nulle. Dans ces conditions pénètre dans le milieu la densité de flux de chaleur

$$\varphi = \frac{\sqrt{\lambda c \rho}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{d\theta}{d\tau} \frac{dt}{\sqrt{t-\tau}}. \tag{1}$$

λ, c, ρ sont respectivement la conductivité, la chaleur spécifique et la masse spécifique.

Supposons que la température θ, finie comme sa dérivée, soit développée en la série asymptotique :

$$\theta(t) = d + \frac{B_0}{\sqrt{t}} - \frac{B_1}{t\sqrt{t}} + \frac{B^2}{t^2\sqrt{t}} - \frac{B_3}{t^3\sqrt{t}} + \ldots. \tag{2}$$

Transportée dans (1), cette expression (on suppose légitime l'intégration terme à terme) conduit à une fonction développée en une série dont les termes

$$(-1)^{p+1} \frac{2p+1}{2} B_p \int_0^t \frac{d\tau}{\tau^{p+1}\sqrt{\tau}\sqrt{t-\tau}}$$

sont *infinis*. Nous allons appliquer à ce problème, sans soulever de question pour le moment quant à la légitimité, les propriétés que nous avons indiquées autrefois ([1]) pour les séries divergentes que nous avons appelées *définissables*.

La suite des coefficients A_0, A_1, A_2, ... d'une série entière en z alternée étant cohérente au sens que nous avons indiqué (c'est-à-dire que si l'on en supprimait un terme quelconque A_k et qu'on le remplaçat par le nombre A'_k interpolé *idéal* entre A_0, A_1, ..., A_{k-1} A_{k+1} A_{k+2}, ..., on devrait trouver $A'_k = A_k$), la limite de la série entière, pour $z = \infty$, serait *zéro* ([2]). *L'interpolation idéale* est celle qui est conservée par les transformations.

On trouve de même ([2]), sous la condition de cohérence :

$$(3)\qquad \lim_{z\to\infty}\left[A_0\frac{z}{1}-A_1\frac{z^3}{3}+A_2\frac{z^5}{5}-\ldots\right]=\pi A_{-\frac{1}{2}},$$

$A_{-1/2}$ désignant l'extrapolé idéal des A_i pour $i=-1/2$.

Ceci posé, observons d'abord qu'on peut écrire :

$$\int_0^t \frac{d\theta}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}=\int_0^\varepsilon \frac{d\theta}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}+\int_\varepsilon^t \frac{d\theta}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}},$$

et, puisque $d\theta/d\tau$ est borné, la limite de la première intégrale du second membre est nulle et il reste :

$$\int_0^t \frac{d\theta}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}=\lim_{\varepsilon=0}\int_\varepsilon^t \frac{d\theta}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}.$$

Dans ces conditions, d'après (2), on pourra écrire

$$(4)\qquad \varphi=\frac{\sqrt{\lambda c\rho}}{\sqrt{\pi}}\lim_{\varepsilon=0}\sum_{p=0}(-1)^{p+1}\frac{2p+1}{2}B_p\int_\varepsilon^t\frac{d\tau}{\tau^{p+1}\sqrt{\tau}\sqrt{t-\tau}}.$$

Or on trouve, pour l'intégrale ci-dessus, en posant $M=\sqrt{(t/\varepsilon)-1}$ (M est infiniment grand quand ε est infiniment petit), la valeur

$$\int_\varepsilon^t\frac{d\tau}{\tau^{p+1}\sqrt{\tau}\sqrt{t-\tau}}=\frac{2}{t^{p+1}}\left[M+C_p^1\frac{M^3}{3}+C_p^2\frac{M^5}{5}+\ldots+C_p^{p-1}\frac{M^{2p-1}}{2p-1}+C_p^p\frac{M^{2p+1}}{2p+1}\right],$$

et l'on a, par suite,

$$(5)\qquad \varphi=\frac{\sqrt{\lambda c\rho}}{\sqrt{\pi}}\lim_{M=\infty}\sum_{p=0}(-1)^{p+1}\frac{2p+1}{t^{p+1}}B_p\left[M+C_p^1\frac{M^3}{3}+C_p^2\frac{M^5}{5}+\ldots+C_p^p\frac{M^{2p+1}}{2p+1}\right],$$

soit, en sommant suivant les colonnes,

$$(6)\qquad \varphi=\frac{\sqrt{\lambda c\rho}}{\sqrt{\pi}}\sum_{p=0}\lim_{M=\infty}(-1)^{p+1}\left[\frac{B^p}{t^{p+1}}(2p+1)C_p^0\frac{M}{1}-\frac{B_{p+1}}{t^{p+2}}(2p+3)C_{p+1}^1\frac{M^3}{3}+\ldots\right.$$
$$\left.+(-1)^n\frac{B_{p+n}}{t^{p+1+n}}(2p+1+2n)C_{p+n}^n\frac{M^{2n+1}}{2n+1}+\ldots\right].$$

D'après la formule (3), la limite en question est la valeur du terme général, en valeur absolue, pour $n=-1/2$, soit

$$2p\pi\frac{B_{p-\frac{1}{2}}}{t^{p+\frac{1}{2}}}C_{p-\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}=2\sqrt{\pi}\frac{\Gamma\left(p+\frac{1}{2}\right)}{(p-1)!}\cdot\frac{B_{p-\frac{1}{2}}}{t^p\sqrt{t}}.$$

L'expression de θ donnée par l'équation (2) conduit aussi à l'expression ci-après de l'intégrale singulière proposée :

$$(7)\qquad \int_0^t\frac{d\theta}{d\tau}\frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}=2\sqrt{\pi}\sum_{p=0}(-1)^{p+1}\frac{\Gamma\left(p+\frac{1}{2}\right)}{(p-1)!}B_{p-\frac{1}{2}}\frac{1}{t^p\sqrt{t}}$$

Cette procédure explique peut-être l'artifice de la « partie finie » dû à J. Hadamard.

Nous venons de présenter un nouvel instrument de calcul pour les problèmes de thermocinétique.

On pourrait traiter ainsi, en particulier, le problème du champ de température créé par un flux de densité constante φ tombant sur la face $x = 0$ d'une plaque dont l'autre face est en contact avec un milieu différent d'épaisseur illimitée, champ qui s'exprimerait par les deux termes $a\sqrt{t} + d$, à quoi s'ajouterait un développement asymptotique $\sum [F_{2i+1}(x)]/t^i\sqrt{t}$, $F_{2i+1}(x)$ étant un polynome de degré $(2i + 2)$.

Ce calcul sera présenté ailleurs.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) *Théorie et pratique des séries divergentes*, Publ. scient. Techn. Min. Air, série grise, n° 207.

(2) *Loc. cit.*, § 5.214.

(29, *avenue Félix Faure, Paris*, 15e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Réduction du paradoxe de Saint-Pétersbourg par la théorie de l'utilité.* Note (*) de M. **Georges Bernard**, présentée par M. Maurice Fréchet.

La fonction proposée exprime l'utilité d'un résultat incertain, de valeur v et de probabilité p, par la forme exponentielle :

$$U(v, p) = v^a p^c.$$

Elle permet de réduire le paradoxe de Saint-Pétersbourg, sous la seule condition que

$$a - c < 0.$$

L'enjeu équitable dans le jeu de Saint-Pétersbourg s'exprime alors par

$$U = \frac{1}{1 - 2^{a-c}}.$$

La fonction d'utilité proposée est une généralisation de l'utilité linéaire de von Neumann-Morgenstern.

Le paradoxe de Saint-Pétersbourg, étudié par de nombreux auteurs, et déjà par Buffon, peut s'énoncer ainsi ([1]) :

« Une pièce juste est lancée jusqu'à ce que pile apparaisse. Le joueur reçoit alors 2^n ducats, où n est le nombre des lancers. Quel est l'enjeu équitable du jeu?

L'espérance mathématique du gain est $\sum_{n=1}^{\infty} 2^n (1/2)^n$ qui tend vers l'infini avec n. Si l'on admet l'enjeu équitable égal à cette espérance, le joueur devrait être prêt à payer n'importe quel enjeu. Nous savons qu'il n'en est rien et il s'agit d'expliquer ce fait ».

On réduit généralement le paradoxe à l'aide de deux hypothèses, à savoir :

a. que l'enjeu équitable doit exprimer l'utilité de l'espérance des gains et non pas être égal à cette espérance;

b. que la fonction d'utilité des gains est bornée supérieurement.

Moyennant ces deux hypothèses, l'enjeu équitable devient évidemment fini. Une autre explication est exposée ci-après, qui s'affranchit de la deuxième hypothèse, généralise la première et, de plus, propose une mesure quantitative simple des divers comportements possibles.

Nous avons proposé et justifié, dans un mémoire ([2]) présenté au Congrès d'Économétrie de Zürich, en 1964, l'expression de l'utilité d'un résultat incertain par la fonction exponentielle :

$$u(v, p) = v^a p^c,$$

où v est la valeur de ce résultat, a l'élasticité de l'utilité par rapport à cette valeur, p la probabilité que ce résultat arrive et c l'élasticité de l'utilité par rapport à cette mesure de l'incertitude.

Si l'on utilise cette fonction, l'utilité de la variable aléatoire, du gain dans le jeu de Saint-Pétersbourg est

$$U(N) = \sum_{n=1}^{N} 2^{n(a-c)} = \frac{2^{N(a-c)} - 1}{2^{(a-c)} - 1},$$

somme d'une progression géométrique de raison 2^{a-c}. Cette somme converge pour $N \to \infty$ si $a - c < 0$ et sa limite est alors

$$U(\infty) = \frac{1}{1 - 2^{a-c}}.$$

Le critère de Bernoulli correspond à $a = c = 1$. Dans ce cas, $U(\infty) \to \infty$, ce qui constitue le paradoxe.

Nous avons montré dans notre mémoire que le comportement « normal » ou « rationnel » des joueurs s'exprime par $a < 1$, $c > 1$. Ces domaines des valeurs d'élasticités de l'utilité rendent compte respectivement de la décroissance de l'utilité marginale des gains et de la crainte du risque. Pour de tels comportements, $a - c < 0$, et l'utilité du jeu est finie. Ainsi pour $a = 0{,}9$ et $c = 1{,}1$, on a $U = 7{,}84$. Le joueur ne devrait pas payer plus de 8 ducats pour l'enjeu.

Si l'utilité marginale du gain décroit très vite pour le joueur, ou sa crainte du risque est très grande, $a \ll 1$, $c \gg 1$, l'enjeu équitable évolue vers l'unité, sa borne inférieure. Par exemple, pour $a = 0{,}4$, $c = 2$, on a $U = 1{,}49$.

On remarque que le paradoxe est aussi réduit dans les deux cas particuliers :

$$a < 1, \quad c = 1 \qquad \text{et} \qquad a = 1, \quad c > 1.$$

Le premier correspond à l'application, aujourd'hui usuelle, du critère de l'espérance des utilités des valeurs, au lieu de l'espérance des valeurs, dans le domaine de validité de la loi de Walras de décroissance des utilités marginales des valeurs. L'axiomatique de von Neumann-Morgenstern [3] s'applique, l'opérateur d'utilité des variables aléatoires restant linéaire en probabilités. Ce cas particulier est celui des explications modernes du paradoxe de Saint-Pétersbourg.

Le deuxième cas particulier montre que l'axiomatique proposée, différente de celle de von Neumann-Morgenstern, et plus générale, permet d'expliquer des attitudes rationnelles en présence du risque sans faire appel à la loi de Walras. Dans ces deux cas particuliers, comme dans le cas général, les fonctions d'utilité ne sont pas bornées supérieurement. Il suffit qu'elles soient concaves ($a < 1$) si l'on utilise le critère d'espérance mathématique des utilités. Cette condition est relâchée dans le cas général, qui ne comporte que la seule condition

$$a - c < 0, \qquad a < c.$$

Cette condition, dont la formulation semble nouvelle, suffit à la réduction du paradoxe de Saint-Pétersbourg et, plus généralement, à une explication rationnelle des comportements des joueurs et d'agents économiques.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) K. I. ARROW, *Econometrica*, vol. 19, n° 4, octobre 1951, p. 407.

(2) G. BERNARD, *Valeur, temps et incertitude dans l'idée de l'utilité*, Séminaire d'Économétrie du C. N. R. S., 1964 (mémoire polycopié).

(3) *Theory of Games and Economic Behaviour*, Princeton, 1947.

(*Séminaire d'Econométrie du C.N.R.S.*
et 7, *rue de l'Arrivée, Enghien-les-Bains, Seine-et-Oise.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un coefficient d'association simple pour les tables 2×2; comparaison de plusieurs tables par son intermédiaire.* Note (*) de M. **Henri Caussinus**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous étudions la possibilité d'obtenir, pour une table 2×2 un coefficient d'association dont la variance soit (lorsque la taille de l'échantillon tend vers l'infini) asymptotiquement indépendante des paramètres inconnus définissant la population parente. Nous donnons ensuite une application au problème de la comparaison de plusieurs tables ou plusieurs groupes de tables 2×2.

1. *Position du problème.* — De nombreux auteurs, essentiellement Goodman et Kruskal [(2), (3)] ont discuté l'utilisation d'indices d'association variés pour les tables de contingence, indices qui doivent être avant tout descriptifs pour le problème pratique qu'on considère. L'étude des erreurs d'échantillonnage a été aussi entreprise, afin de comparer plusieurs tables au moyen d'un indice donné [(4), (5)]. Les variances asymptotiques obtenues pour les estimations des coefficients d'association à partir d'un échantillon dont la taille n tend vers l'infini, ont des expressions plus ou moins simples, mais toujours fonctions des paramètres inconnus. Nous nous proposons de chercher s'il est possible d'introduire pour les tables 2×2 un indice d'association dont la variance soit asymptotiquement indépendante de ces paramètres.

Nous considérons une population parente supposée infinie, dont chaque élément est caractérisé par un couple de variables aléatoires (I, J) ($I=1,2$; $J=1,2$) avec

$$\Pr[J=1]=p,\quad \Pr[J=2]=1-p,\quad \Pr[I=1/J=1]=q_1,\quad \Pr[I=1/J=2]=q_2.$$

La loi de probabilité conjointe de (I, J) s'écrit donc

I.	J. 1.	J. 2.
1.	pq_1	$(1-p)q_2$
2.	$p(1-q_1)$	$(1-p)(1-q_2)$

On suppose les paramètres p, q_1 et q_2 inconnus.

De cette population est tiré un échantillon de taille n, les fréquences observées étant

I.	J. 1.	J. 2.
1.	a	b
2.	c	d

A partir de cet échantillon les estimations de p, q_1, q_2 par la méthode du maximum de vraisemblance sont

$$\hat{p}=\frac{a+c}{n},\qquad \hat{q}_1=\frac{a}{a+c},\qquad \hat{q}_2=\frac{b}{b+d},$$

valeurs observées de variables aléatoires asymptotiquement normales de variances respectives :

$$\frac{p(1-p)}{n}, \quad \frac{q_1(1-q_1)}{np}, \quad \frac{q_2(1-q_2)}{n(1-p)},$$

toutes les covariances étant nulles.

Une statistique $\hat{z} = f(\hat{p}, \hat{q}_1, \hat{q}_2)$ sera donc asymptotiquement normale de moyenne $z = f(p, q_1, q_2)$ et de variance

$$\frac{q_1(1-q_1)}{np}\left(\frac{\partial f}{\partial q_1}\right)^2 + \frac{q_2(1-q_2)}{n(1-p)}\left(\frac{\partial f}{\partial q_2}\right)^2 + \frac{p(1-p)}{n}\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)^2.$$

Nous cherchons s'il est possible de déterminer $\hat{z}$ tel que :

a. z caractérise l'association de I et J ;

b. $\hat{z}$ ait une variance indépendante des paramètres inconnus.

Pour satisfaire (*b*) il suffit que z soit solution de l'équation aux dérivées partielles du premier ordre :

$$\text{(E)} \qquad \frac{q_1(1-q_1)}{p}\left(\frac{\partial f}{\partial q_1}\right)^2 + \frac{q_2(1-q_2)}{(1-p)}\left(\frac{\partial f}{\partial q_2}\right)^2 + p(1-p)\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)^2 = \varphi^2,$$

où φ^2 est une constante (la variance de z sera alors φ^2/n) ; et z devant satisfaire en outre (*a*) il est naturel d'exiger $z = 0$ si $q_1 = q_2$ c'est-à-dire dans le cas de l'indépendance de I et J [ou du moins $z =$ Cte quelconque, mais les deux solutions correspondantes se déduisent immédiatement l'une de l'autre puisque (E) ne contient pas z].

2. *Intégration de l'équation aux dérivées partielles* (E). — On résoudra donc le problème de Cauchy pour (E) avec la condition aux limites : $z = 0$ si $q_1 = q_2$.

On peut simplifier en posant $x = \arcsin\sqrt{q_1} - \arcsin\sqrt{q_2}$,

$$f(p, q_1, q_2) = \Phi(p, x).$$

On voit qu'il suffira de résoudre alors ce problème pour

$$\frac{1}{4p(1-p)}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + p(1-p)\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)^2 = \varphi^2,$$

avec la condition aux limites $\Phi(p, x) = 0$ si $x = 0$.

Les méthodes classiques de résolution donnent facilement la solution

$$z = \varphi \arcsin\left[2\sqrt{p(1-p)}\sin x\right]$$

(et aussi bien sûr la solution obtenue en changeant de signe l'expression de z ci-dessus).

Soit, revenant aux paramètres initiaux

$$\underline{z = \varphi \arcsin\left[2\sqrt{p(1-p)}\left(\sqrt{q_1}\sqrt{1-q_2} - \sqrt{q_2}\sqrt{1-q_1}\right)\right]}$$

et

$$\underline{\hat{z} = \varphi \arcsin\left[\frac{2(\sqrt{ad} - \sqrt{bc})}{n}\right]}$$

est asymptotiquement normale de moyenne z et variance φ^2/n.

On prendra pour simplifier $\varphi = 1$ (cependant si l'on veut que z varie de -1 à $+1$, on pourra choisir $\varphi = 2/\pi$).

3. *Propriétés descriptives de z.* — *a.* $z = 0$ si et seulement si I et J sont indépendantes (d'où possibilité de tester cette indépendance à partir de $\hat{z}$).

b. $z = \pm 2/\pi$ seulement s'il y a association complète (mais cette dernière ne suffit pas).

c. $\hat{z}$ ne remplit pas la condition d'Edwards ([1]) d'être une fonction de ad/bc (condition en relation étroite avec la notion d'interaction du deuxième ordre dans les tables à plus de deux dimensions, telle qu'on la définit habituellement).

d. Cependant pour p constant ou variant peu, z semble un bon indice de l'écart entre q_1 et q_2 (les variations de z étant d'autant moins affectées par celles de p, que p est voisin de $1/2$).

C'est essentiellement dans ce cas que z nous semble prendre une signification pratique intéressante et qu'on peut l'utiliser pour la comparaison de tables 2×2, d'autant plus que celle-ci est alors très simple comme nous allons le voir.

4. *Exemple d'utilisation de la statistique* $\hat{z}$. — Considérons k tables 2×2 réparties en m groupes; le $i^{\text{ième}}$ groupe contient k_i tables; $k = \sum_{i=1}^{i=m} k_i$.

On note n_{ij} (resp. z_{ij} et $\hat{z}_{ij}$) le nombre des observations (resp. les valeurs de z et $\hat{z}$) dans la $j^{\text{ième}}$ table du $i^{\text{ième}}$ groupe ($i = 1, 2, \ldots, m$; $j = 1, 2, 3, \ldots, k_i$) :

$$n_i = \sum_{j=1}^{j=k_i} n_{ij} \qquad \bar{z}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{j=k_i} n_{ij} \hat{z}_{ij}$$

$$n = \sum_{i=1}^{i=m} n_i \qquad \bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=m} n_i \bar{z}_i$$

on démontre que lorsque les n_{ij} sont grands, et sous l'hypothèse que tous les z_{ij} sont égaux à z :

$$H_1^2 = \sum_{i=1}^{i=m} \left[\sum_{j=1}^{j=k_i} n_{ij} (\hat{z}_{ij} - \bar{z}_i)^2 \right],$$

$$H_2^2 = \sum_{i=1}^{i=m} n_i (\bar{z}_i - \bar{z})^2,$$

$$K^2 = n (\bar{z} - z)^2,$$

suivent indépendamment des lois de χ^2 dont les nombres de degrés de liberté respectifs sont $k - m$, $m - 1$ et 1.

H_1 permet alors de tester l'homogénéité intragroupe des z_{ij}, si celle-ci peut être retenue H_2^2 permet d'éprouver l'homogénéité intergroupe, enfin si cette dernière peut être retenue, on peut utiliser K^2 pour déterminer un intervalle de confiance pour la valeur commune z des z_{ij}.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) A. W. F. EDWARDS, *J. R. statist. Soc.*, A, 126, 1963, p. 109-114.
(2) L. A. GOODMAN et W. H. KRUSKAL, *J. Amer. statist. Ass.*, 49, 1954, p. 723-764.
(3) L. A. GOODMAN et KRUSKAL, *J. Amer. statist. Ass.*, 54, 1959, p. 132-163.
(4) L. A. GOODMAN et KRUSKAL, *J. Amer. statist. Ass.*, 58, 1963, p. 310-364.
(5) L. A. GOODMAN, *J. R. statist. Soc.*, A, 126, 1963, p. 94-108.

(Laboratoire de Statistique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.)

ÉLASTICITÉ. — *Représentation et développement en série dans certains problèmes de diffraction d'ondes élastiques.* Note (*) de M. **Fernand Parsy**, présentée par M. Henri Villat.

Les équations de Lamé, relatives aux déplacements d'un milieu élastique, homogène et isotrope, de la forme : $\vec{u}(x, y, z)\, e^{ikt}$ (k, constante réelle, t le temps)

$$(1)\qquad \mu\,\Delta\vec{u} + (\lambda-\mu)\,\text{grad}\,\text{div}\,\vec{u} + \rho k^2\vec{u} = 0 \qquad (\lambda,\ \mu > 0;\ \rho,\ \text{densité})$$

sont équivalentes au système :

$$(2)\qquad \begin{cases} a.\quad \text{grad}\,\text{div}\,\vec{u}_1 + \tau^2\vec{u}_1 = 0, & \vec{u} = \vec{u}_1 + \vec{u}_2; \\ b.\quad \text{rot}\,\text{rot}\,\vec{u}_2 - \sigma^2\vec{u}_2 = 0, & \tau^2 = \dfrac{\rho k^2}{\lambda + 2\mu}, \quad \sigma^2 = \dfrac{\rho k^2}{\mu}. \end{cases}$$

Les champs élastiques diffractés par des obstacles bornés seront représentés par des solutions de (2) satisfaisant aux conditions de radiation :

$$(3)\qquad \begin{cases} a.\quad \lim\limits_{R\to\infty} \displaystyle\iint_{r=R} \left|\vec{e}_r\,\text{div}\,\vec{u} - i\tau\vec{u}_1\right|^2 dS = 0; \\ b.\quad \lim\limits_{R\to\infty} \displaystyle\iint_{r=R} \left|\vec{e}_r \wedge \text{rot}\,\vec{u} + i\sigma\vec{u}\right|^2 dS = 0; \end{cases}$$

où $dS = R^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, $\vec{e}_r$ vecteur unitaire de la direction radiale $r = R$ étant une sphère de centre quelconque.

A l'aide de la « formule de Green »,

$$\iiint_D \left[\vec{u}.\overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div}\,\vec{v} - \vec{v}.\text{grad}\,\text{div}\,\vec{u}\right] dV = \iint_{\partial D} \left(\vec{v}\,\text{div}\,\vec{v} - \vec{v}\,\text{div}\,\vec{u}\right)\vec{n}\, dS,$$

($\vec{n}$, normale extérieure), on établit, pour toute solution de ($2a$), ($3a$) définie et de classe C^2 dans un domaine extérieur D, de frontière ∂D, régulière et bornée, le

Théorème 1. — *Toute solution de* ($2a$), ($3a$) *définie dans* D *et de classe* C^2, *dans* $\overline{D}$ *admet, en tout point* P *de* D, *la représentation intégrale :*

$$\vec{u}_1(P) = \iint_{\partial D} \left[\overrightarrow{\text{grad}}_Q G_1.\langle \vec{u}_1(Q), \vec{n}_Q\rangle - G_1.\vec{n}_Q\, d\omega\vec{u}_1(Q) - (\vec{u}_1(Q)\wedge\vec{n}_Q)\wedge\overrightarrow{\text{grad}}_Q G_1\right] dS_Q,$$

où

$$G_1 = \frac{e^{i\tau\rho}}{4\pi\rho}, \qquad \rho = PQ, \qquad Q \in \partial D.$$

De là, on déduit classiquement (2) que $\vec{u}_1(P)$ est analytique dans D. De façon plus précise, on a le

THÉORÈME 2. — *Soit $\vec{u}_1(\vec{r})$ une solution de* (2 *a*), (3 *a*) *définie dans une région* $r > c$. *Elle admet le développement*

$$\vec{u}_1(\vec{r}) = \frac{e^{i\tau r}}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\vec{a}_n(\theta, \varphi)}{r^n} \tag{4}$$

(r, θ, φ sont des coordonnées sphériques) *valable pour* $r > c$, *absolument et uniformément convergent en* θ, φ, *dans toute région* $r \geq c + \varepsilon > c$. *La série y est indéfiniment différentiable terme à terme par rapport à* r, θ, φ, *les séries résultantes convergeant toujours absolument et uniformément.*

En particulier, le champ de vecteurs $\vec{a}_0$ est purement radial, c'est-à-dire que

$$\vec{a}_0(\theta, \varphi) = a_0^1(\theta, \varphi)\,\vec{e}_r \qquad \text{et} \qquad \vec{u}_1(\vec{r}) \simeq \frac{e^{i\tau r}}{r} a_0^1\,\vec{e}_r \quad \text{quand } r \to \infty.$$

Les coefficients $\vec{a}_n(\theta, \varphi)$ se déterminent par récurrence en fonction de $a_0^1(\theta, \varphi)$ (modèle de radiation).

De (4), il résulte que

$$\lim_{R \to \infty} \iint_{r=R} \left| \frac{\partial \vec{u}_1}{\partial r} - i\tau \vec{u}_1 \right|^2 dS = 0 = \lim_{R \to \infty} \iint_{r=R} \left| \frac{\partial}{\partial r}(\operatorname{div} \vec{u}_1) - i\tau \operatorname{div} \vec{u}_1 \right|^2 dS.$$

Compte tenu des résultats de Wilcox [2], on voit que :

THÉORÈME 3. — *Toute solution du système* (2) *vérifiant les conditions* (3) *dans une région* $r > c$, *admet le développement*

$$\vec{u} = \frac{e^{i\tau r}}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\vec{a}_n(\theta, \varphi)}{r^n} + \frac{e^{i\sigma r}}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\vec{b}_n(\theta, \varphi)}{r^n} \tag{5}$$

les séries ayant les propriétés de convergence et de différentiabilité du théorème 2.

De (4) et (5), on déduit encore :

$$\lim_{R \to \infty} \iint_{r=R} \left| \vec{T}(\vec{u}, \vec{e}_r) - i\vec{v} \right|^2 dS = 0,$$

où

$$\vec{T}(\vec{u}, \vec{e}_r) = 2\mu \frac{\partial \vec{u}}{\partial r} + \lambda \vec{e}_r \operatorname{div} \vec{u}_1 + \mu \vec{e}_r \wedge \operatorname{rot} \vec{u}_2 \qquad (\vec{u} = \vec{u}_1 + \vec{u}_2)$$

et

$$\vec{v} = \tau(\lambda + 2\mu)\,\vec{u}_1 + \sigma\mu\,\vec{u}_2.$$

Ceci permet d'établir le

THÉORÈME D'UNICITÉ. — *Il existe au plus une solution $\vec{u}$ de classe* C^2, *définie dans un domaine extérieur* D, *de frontière régulière* S, *telle que :*

a. $\vec{w} = \vec{u}_0 + \vec{u}$, *où $\vec{u}_0$ est une solution donnée de* (2) *et $\vec{u}$ vérifie* $\vec{u} = \vec{u}_1 + \vec{u}_2$, $\vec{u}_1$ *vérifiant* (3 *a*) *et* $\vec{u}_2$ (3 *b*);

b. sur S, *l'une des trois conditions suivantes est remplie :*

α. $\vec{w} = 0$;

β. $\vec{T}(\vec{w}, \vec{n}) = 0$;

γ. $\vec{w} = 0$ *sur une partie* S_1 *de* S;

$\vec{T}(\vec{w}, \vec{n}) = 0$ *sur* $S - S_1$.

Il suffit de montre que $\vec{u}_0 \equiv 0$ entraîne $\vec{u} = 0$. Si l'on pose

$$U = \frac{1}{2}\left(\vec{u}\, e^{ikt} + \bar{\vec{u}}\, e^{-ikt}\right),$$

le théorème de l'énergie, appliqué à $\vec{U}$ et au domaine D_R borné par S et une sphère de rayon R assez grand, montre que

$$\frac{d}{dt}(K + E) = \lim_{R \to \infty} \iint_{R \to \infty} \vec{T}\left(\vec{U}\, \vec{e}_r\right) \frac{\partial \vec{U}}{\partial t}\, dS = \lim_{R \to \infty} k \iint_{r = R} \operatorname{Re}\left(\vec{v}\, e^{-ikt}\right) \operatorname{Re}\left(\vec{u}\, e^{-ikt}\right) dS$$

(K, énergie de déformation, E énergie cinétique).

K + E étant fonction périodique de t, on doit avoir $(d/dt)(K + E) = 0$ pour R assez grand, ce qui entraîne aisément $\vec{u} \equiv 0$ dans tout D.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) W. D. Kupradze, *Randwertaufgaben der Schwingungs theorie*, V. E. B., Berlin, 1956.

(2) C. H. Wilcox, *An expansion theorem for electromagnetic field* (*Communications an Pure and Applied Math.*, 9, 1956, p. 115-134).

(*Institut de mathématiques,*
13, place Ph. Lebon, Lille, Nord.)

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Lois de comportements pour un milieu isotrope matériellement polarisé de degré* 2. Note (*) de M. **Georges Duvaut**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente [1] nous avons établi la forme des relations liant les contraintes et les déformations dans un milieu de degré 2, c'est-à-dire dans un milieu où les déformations sont définies, compte tenu du principe de l'indifférence matérielle [2], par les tenseurs **F** et grad **F**. Cette réduction utilisait une décomposition polaire de grad **F**,

$$\text{grad}\,\mathbf{F} = \mathbf{R}\boldsymbol{\Phi}. \tag{1}$$

Il existe une autre décomposition polaire de grad **F** qui conduit à une réduction caractéristique des lois de comportement dans le cas isotrope.

1. *Remarque préliminaire.* — Nous considérerons ici des lois de comportement plus faibles qu'en [1], ce qui ne modifie d'ailleurs en rien l'analyse et serre de plus près la réalité : on voit en effet facilement qu'il est en général impossible de se donner à la fois **Σ** et **M** en fonction des déformations. Conformément à ce que suggère la théorie des matériaux de degré 2 avec énergie de déformation [3] nous exprimerons donc seulement la partie symétrique de **Σ**, soit $\boldsymbol{\Sigma}^{S}$, et le déviateur de **M**, soit $\mathbf{M}^{D}$, en fonction des déformations.

2. *Deuxième décomposition polaire de grad* **F**. — Nous utilisons les mêmes notations et conventions que dans [1]. Dérivons la relation

$$F_{i\alpha} F_{j\alpha} = B_{ij}$$

par rapport à x_k. En utilisant (4)

$$F_{i} = V_{ij} R_{j\alpha}, \qquad V_{il}\omega_{lj} = \delta_{ij}, \qquad V_{il} V_{lj} = B_{ij},$$

et en posant

$$F_{i\alpha,\beta} = \Phi'_{ijk} R_{j\alpha} R_{k\beta}, \tag{2}$$

nous obtenons le système des 18 équations linéaires aux 18 inconnues Φ'_{ilm},

$$\Phi'_{iml} V_{mj}\omega_{lk} + \Phi'_{jml} V_{mi}\omega_{lk} = B_{ij,k}.$$

Ce système se résout explicitement pour donner :

$$\Phi'_{iml} = \frac{1}{2}\omega_{jm}\omega_{hl}(B_{ij,k}B_{kh} + B_{hi,k}B_{kj} - B_{jh,k}B_{ki}).$$

La relation (2) traduit donc une décomposition polaire de $F_{i\alpha,\beta}$ où le tenseur du troisième ordre $\boldsymbol{\Phi}'$ ne dépend que de **B** et de $\overline{\text{grad}}$ **B** (ou **V** et $\overline{\text{grad}}$ **V**). On peut aussi écrire cette relation :

$$\text{grad}\,\mathbf{F} = (\boldsymbol{\Phi}'\mathbf{R})^{T_1}\mathbf{R} \quad [4].$$

3. *Application à un matériau isotrope.* — Pour des lois de comportement

$$\Sigma^S = f(\mathbf{F}, \operatorname{grad} \mathbf{F}), \qquad \mathbf{M}^D = g(\mathbf{F}, \operatorname{grad} \mathbf{F}),$$

le principe de l'indifférence matérielle implique les relations

$$(3) \qquad \begin{cases} f(\mathbf{QF}, \mathbf{Q} \operatorname{grad} \mathbf{F}) = \mathbf{Q} f(\mathbf{F}, \operatorname{grad} \mathbf{F})\, \mathbf{Q}^T, \\ g(\mathbf{QF}, \mathbf{Q} \operatorname{grad} \mathbf{F}) = (\operatorname{Det} \mathbf{Q})\, \mathbf{Q} g(\mathbf{F}, \operatorname{grad} \mathbf{F})\, \mathbf{Q}^T, \end{cases}$$

quelle que soit la matrice orthogonale $\mathbf{Q}$.

Si le matériau est isotrope par rapport à son état initial non déformé, nous aurons

$$(4) \qquad \begin{cases} \mathbf{Q} \Sigma^S \mathbf{Q}^T = f\{\mathbf{QFQ}^T, [(\operatorname{grad} \mathbf{F})\, \mathbf{Q}^T]^{T_1} \mathbf{Q}^T\}, \\ \mathbf{Q} \mathbf{M}^D \mathbf{Q}^T = (\operatorname{Det} \mathbf{Q})\, g\{\mathbf{QFQ}^T, [(\operatorname{grad} \mathbf{F})\, \mathbf{Q}^T]^{T_1} \mathbf{Q}^T\}, \end{cases}$$

ce qui, compte tenu de (3), en choisissant $\mathbf{Q} = \mathbf{R}$, devient

$$(5) \qquad \begin{cases} \Sigma^S = f(\mathbf{V}, \Phi'), \\ \mathbf{M}^D = g(\mathbf{V}, \Phi'), \end{cases}$$

où f et g sont des fonctions isotropes de $\mathbf{V}$ et de Φ'.

Réciproquement, si Σ^S et $\mathbf{M}^D$ sont donnés par des expressions de la forme (5), le principe de l'indifférence matérielle est satisfait et le matériau est isotrope par rapport à sa configuration de référence non déformée.

Remarque. — On peut déduire de (1) et de (2) la relation

$$(6) \qquad \Phi_{\alpha\beta\gamma} = \Phi'_{ijk} R_{i\alpha} R_{j\beta} R_{k\gamma}.$$

En exprimant le résultat (5) en fonction des tenseurs des contraintes convectés $\hat{\Sigma}^S$ et $\hat{\mathbf{M}}^D$ on obtient, en utilisant (6) :

$$\hat{\Sigma}^S = \mathbf{F}^T \Sigma^S \mathbf{F} = \hat{f}(\mathbf{W}, \Phi),$$
$$\hat{\mathbf{M}}^D = \mathbf{F}^T \mathbf{M}^D \mathbf{F} = \hat{g}(\mathbf{W}, \Phi),$$

où $\hat{f}$ et $\hat{g}$ sont des fonctions isotropes de $\mathbf{W}$ et de Φ.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) G. DUVAUT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3631.
(2) C. TRUESDELL et R. A. TOUPIN, *Handbuch der Physics*, Band III, n° 1.
(3) R. A. TOUPIN, *Arch. f. Rach. Mec. An.*, 11, n° 5, 1962.
(4) **K** étant un tenseur du troisième ordre, $\mathbf{K}^{T_i}$ représente l'isomère de **K** obtenu en laissant fixe le $i^{\text{ième}}$ indice.
(5) P. GERMAIN, *Cours de mécanique des Solides*, Faculté des Sciences de Paris, 1963-1964.

(*Institut de Mécanique, Faculté des Sciences, Paris.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur un manomètre différentiel de haute sensibilité et ses applications.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

Les conditions de réalisation pratique d'un manomètre différentiel interférométrique sont discutées. Diverses applications sont données : mesures de très faibles vitesses d'écoulements gazeux, de basses pressions et de masses molaires.

Le principe de mesures interférométriques de faibles différences de pression que nous avons déjà appliqué dans le cas d'un manomètre à mercure ([1]), peut être utilisé avec un liquide manométrique L quelconque, de masse volumique ρ et de viscosité μ. Le système d'interférences est formé de la même manière que dans ([1]) entre la surface libre S du liquide L et la face supérieure de la lame de verre l plongée dans le liquide L et solidaire de la cuve a ([2]). A cause du faible pouvoir réflecteur de S, on doit chercher à obtenir le contraste maximal du système de franges : il faut pour cela réaliser l'égalité des pouvoirs réflecteurs de la surface S et de la face supérieure de l. La lame l doit donc être taillée dans un verre d'indice convenable; lorsque ceci n'est pas possible, la réalisation de la condition précédente est obtenue par un dépôt de couches minces sur la face supérieure de l.

Soit h la distance entre la surface S et la face supérieure de l. Les franges localisées au voisinage de S avec une luminosité suffisante pour une utilisation dans les conditions ordinaires du laboratoire sans obscurité, ne peuvent être obtenues qu'avec des sources spectrales de dimensions suffisantes. On doit donc limiter l'épaisseur h à des valeurs nettement inférieures à 1 mm.

D'autre part, lorsque la perte de charge du conduit c est faible, le calcul et l'expérience ([3]) montrent que la constante de temps δ de l'appareil est égale à $\alpha(\rho\, gh^3/2\mu R^2)$, le coefficient α dépendant des dimensions des cuves a et b et étant de l'ordre de 1. Pour les applications pratiques, il est commode de choisir $\delta \sim 1$ s. Le rayon R de la lame l est alors approximativement déterminé.

Suivant les principes précédents, nous avons réalisé deux appareils dont les liquides manométriques sont respectivement de l'eau et de l'huile de silicone. La source spectrale utilisée est une lampe à vapeur de mercure munie d'un filtre isolant la raie $\lambda = 0{,}5461\ \mu$, plus lumineuse que la lampe à vapeur de cadmium que nous avions précédemment utilisée ([1]). La précision des mesures de pression effectuées est de l'ordre de 0,1 μ de colonne liquide.

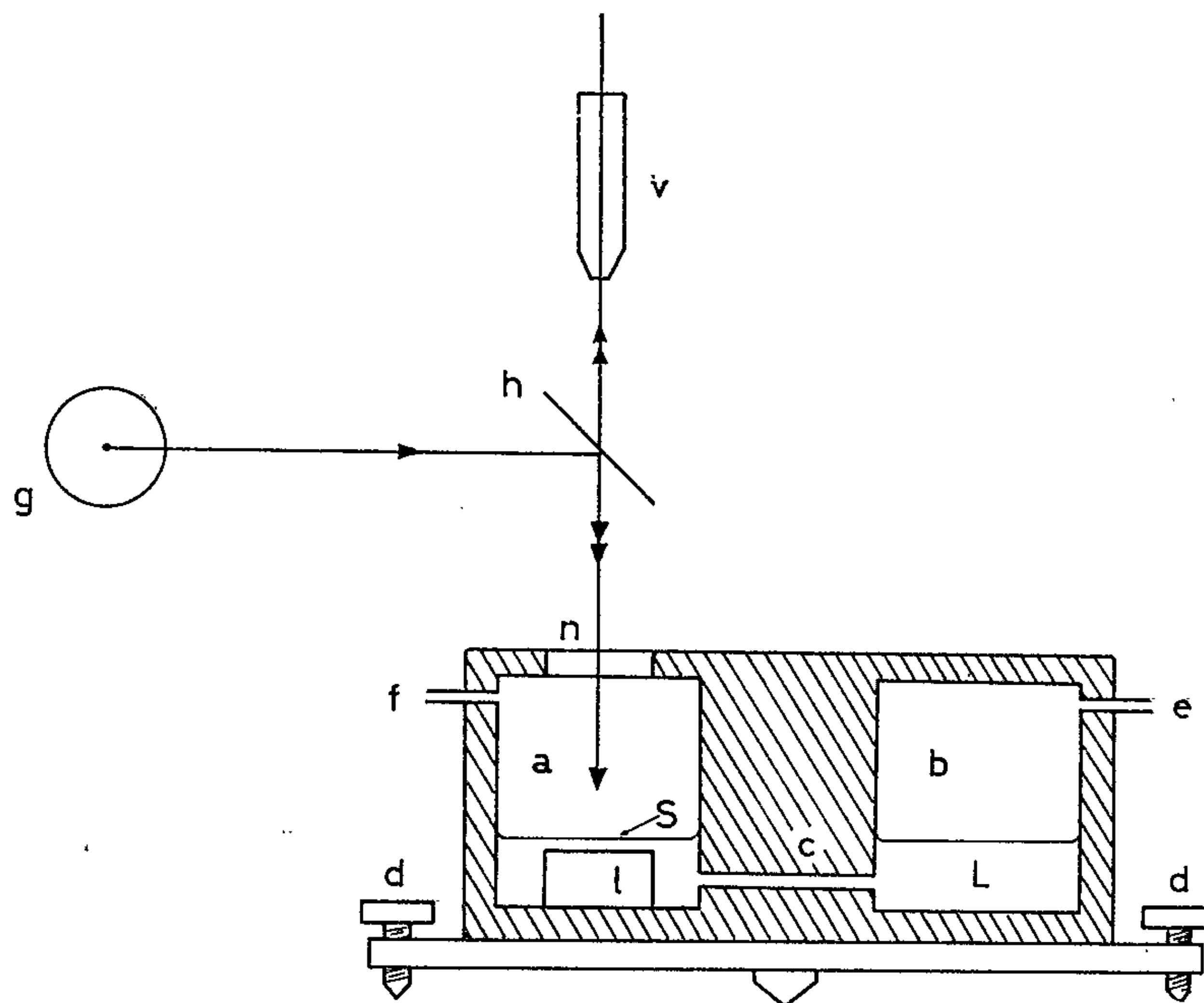
....

Le dispositif précédent présente de nombreuses applications :

1° *Mesure de très faibles vitesses d'écoulements* par l'intermédiaire d'un tube de Pitot (par exemple de l'ordre de 10 cm/s au voisinage des conditions normales, avec une précision de quelques pour-cent).

2° Mesure absolue de faibles pressions (de 10^{-5} à 10^{-3} torr) en faisant dans l'une des cuves un vide dont la pression est inférieure à la sensibilité de l'appareil.

3° *Mise en évidence de la pression de radiation acoustique.* — Les deux cuves étant ouvertes à la pression atmosphérique, nous avons placé un haut parleur $\mathcal{H}$ excité à basse fréquence (1500 Hz par exemple) au-dessus



de la cuve *b*. Pour une position convenable de $\mathcal{H}$, on obtient un système d'ondes stationnaires entre la surface du liquide contenu dans la cuve *b* et $\mathcal{H}$. La pression de radiation mesurée sur la surface du liquide de la cuve *b* correspond alors à un déplacement facilement supérieur à une dizaine de franges.

4° *Mesure de la masse molaire* M *d'un mélange gazeux.* — Le dispositif précédent a été modifié de telle sorte que la cuve *b* soit munie d'une partie cylindrique de hauteur H, les deux cuves étant ouvertes à la pression atmosphérique. L'introduction d'un volume V d'un gaz G donné entraîne une surpression Δp dans la cuve *b*, lorsque ce gaz est plus lourd que l'air. Cette surpression Δp ne dépend que de V et de M. Elle est en particulier *indépendante de la répartition hydrostatique de masse volumique dans le cylindre au-dessus de la cuve b*, tant que le gaz introduit dans *b* ne s'échappe pas par diffusion vers le haut. Il est facile de calculer la hauteur H nécessaire

pour ne pas perdre de gaz G de cette manière pendant la durée de la mesure de Δp. La masse molaire M est alors, en admettant la loi des gaz parfaits :

$$M - M_a = \frac{RTS_b}{p_a g V} \Delta p$$

avec :

S_b, aire de la section droite de la cuve b;
g, accélération de la pesanteur;
T, température absolue;
R, constante des gaz parfaits;
M_a, masse molaire de l'air;
p_a, pression atmosphérique.

A titre d'exemple, l'introduction de 20 cm³ de gaz carbonique dans une cuve dont le diamètre est égal à 7 cm (correspondant à une hauteur effective de gaz carbonique égale à environ 0,5 cm de gaz carbonique) donne un déplacement d'une dizaine de franges.

La méthode précédente permet en opérant sur un faible volume de déterminer très rapidement la masse molaire d'un mélange gazeux quelconque (mélange de gaz inertes ou d'isotopes par exemple) et par suite la concentration de l'un des constituants du mélange.

(*) Séance du 28 octobre 1964.
(1) J.-L. Peube, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2397; *Mesures*, 29, n° 2, 1964, p. 86-88.
(2) Les autres notations de la figure sont celles de (1).
(3) J.-L. Peube, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1475.

(*Faculté des Sciences de Paris*
et *Laboratoire de Mécanique Expérimentale des Fluides,*
Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un déplacement des niveaux d'énergie dans un système atomique fortement éclairé.* Note (*) de M. **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que, d'après la mécanique ondulatoire, une onde lumineuse de fréquence quelconque déplace les niveaux d'énergie d'un système quantique, et les démultiplie.

L'effet est proportionnel à l'intensité de l'onde incidente et, si la fréquence de celle-ci se trouve en résonance avec l'une des fréquences spectrales du système irradié, le déplacement des niveaux prend une forme « anormale », comme le facteur d'amplitude en théorie de la dispersion.

Considérons un système atomique auquel on associe en mécanique ondulatoire un hamiltonien H^0 et supposons-le soumis à un champ électromagnétique dérivant d'un potentiel vecteur $\vec{A}$. Nous décrirons le système ainsi perturbé à l'aide de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H^0\psi + \frac{e^2}{2mc^2}A^2\psi - \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}.\vec{\nabla}\psi. \tag{1}$$

Supposons que le spectre de H^0 soit discret et que le $k^{\text{ième}}$ niveau d'énergie soit dégénéré d'ordre r_k. Désignons par $\varphi^0_{ks_k}e^{-i(E_k/\hbar)t}$ ($k = 0, 1, 2, \ldots$; $s_k = 0, 1, \ldots, r_k$) un système orthonormé de fonctions d'onde du système non perturbé et écrivons les solutions de (1) sous la forme

$$\psi = \sum_{k,s_k} u_{ks_k}(t)\,\varphi^0_{ks_k}e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}. \tag{2}$$

Supposons maintenant que le champ perturbateur soit une onde plane et monochromatique, se propageant le long de Ox, et rectilignement polarisée le long de Oy. Nous poserons pour cela

$$A_x = 0, \qquad A_y = a\cos\omega\left(t - \frac{x}{c}\right), \qquad A_z = 0. \tag{3}$$

On montre alors facilement que les fonctions $u_{js_j}(t)$ satisfont au système différentiel

$$\frac{du_{js_j}}{dt} = \varepsilon U_{js_j}(t, u_{ks_k}) + \varepsilon^2 V_{js_j}(t, u_{ks_k}), \tag{4}$$

avec les notations

$$(5)\quad \begin{cases} U_{js_j}(t, u_{ks_k}) = \dfrac{i}{2m\hbar}\displaystyle\sum_{k,s_k} u_{ks_k}[P^-_{js_jks_k}e^{i(\omega_{jk}+\omega)t} + P^+_{js_jks_k}e^{i(\omega_{jk}-\omega)t}], \\ V_{js_j}(t, u_{ks_k}) = -\dfrac{i}{4m\hbar}u_{js_j} - \dfrac{i}{8m\hbar}\displaystyle\sum_{k,s_k} u_{ks_k}[Q^-_{js_jks_k}e^{i(\omega_{jk}+2\omega)t} + Q^+_{js_jks_k}e^{i(\omega_{jk}-2\omega)t}]; \end{cases}$$

$$(6)\qquad \begin{cases} P^{\mp}_{js_j ks_k} = \dfrac{\hbar}{i} \displaystyle\int \varphi^{0*}_{js_j} e^{\pm i \frac{\omega x}{c}} \dfrac{\partial \varphi^0_{ks_k}}{\partial y} dv, \\ Q^{\mp}_{js_j ks_k} = \displaystyle\int \varphi^{0*}_{js_j} e^{\pm \frac{2 i \omega x}{c}} \varphi^0_{ks_k} dv; \end{cases}$$

$$(7)\qquad E_j - E_k = \hbar \omega_{jk}; \qquad \varepsilon = \frac{ae}{c}.$$

On voit que le paramètre ε tend vers zéro avec l'amplitude de l'onde incidente et que le système (4) se présente sous la forme « standard » de M. Bogolioubov; ceci nous permettra d'utiliser sa *méthode des moyennes* [1] au lieu des méthodes habituelles en mécanique ondulatoire. Nous utiliserons les notations suivantes. Si F est une fonction de la forme

$$F(t, u_{ks_k}) = \sum_\nu F_\nu(u_{ks_k})\, e^{i\nu t}$$

nous poserons [1]

$$(8)\qquad \tilde{F} = \sum_{\nu \neq 0} \frac{F_\nu}{i\nu} e^{i\nu t}, \qquad \underset{t}{M}\{F\} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F\, dt = F_0(u_{ks_k}).$$

On voit, bien entendu, que d'après (5), les seconds membres de (4) sont bien du type F.

La solution de (4) en *première approximation* s'écrira, avec ces notations,

$$(9)\qquad u_{js_j} = \alpha_{js_j} + \varepsilon \tilde{U}_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}),$$

les α_{js_j} étant *a priori* fonctions du temps et solutions du système

$$(10)\qquad \frac{d\alpha_{js_j}}{dt} = \varepsilon \underset{t}{M}\{U_{js_j}(t, \alpha_{ks_k})\}.$$

On s'aperçoit en réalité que, d'après (5), les seconds membres de (10) sont nuls et qu'à cette approximation, les α_{js_j} sont des constantes. A l'aide de (5) et (8), il est alors facile de calculer les expressions (9) et de les introduire dans le développement (2). On trouve

$$(11)\qquad \psi = \sum_{j,s_j} \alpha_{js_j} \varphi^0_{js_j} e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t} + \frac{ae}{2mc\hbar} \sum_{j,s_j,k,s_k} \alpha_{ks_k} \varphi^0_{js_j} e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \left[\frac{P^-_{js_j ks_k} e^{i\omega t}}{\omega_{jk} + \omega} + \frac{P^+_{js_j ks_k} e^{-i\omega t}}{\omega_{jk} - \omega} \right]$$

et l'on reconnaît, sous une forme un peu plus générale, la solution utilisée par la théorie quantique de la dispersion et de l'effet Raman [(2), (3)].

Nous allons maintenant, c'est le but de cette Note, étudier la solution de (4) en *seconde approximation.* Sachant déjà que les U_{js_j} sont nuls en moyenne, cette solution s'écrira ici

$$(12)\qquad u_{js_j} = \alpha_{js_j} + \varepsilon \tilde{U}_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}) + \varepsilon^2 \tilde{V}_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}) + \varepsilon^2 \tilde{W}_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}),$$

avec

(13) $$W_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}) = \sum_{ls_l} \tilde{U}_{ls_l}(t, \alpha_{ks_k}) \frac{\partial}{\partial \alpha_{ls_l}} U_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}).$$

Le point essentiel pour nous sera que les fonctions α_{js_j} ne se réduiront plus à des constantes [en raison du système (10)], mais obéiront à un nouveau système différentiel :

(14) $$\frac{d\alpha_{js_j}}{dt} = \varepsilon^2 \underset{t}{M} \{ V_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}) + W_{js_j}(t, \alpha_{ks_k}) \}.$$

Compte tenu de (5) et (13), on trouve aisément que ce système s'écrit

(15) $$\frac{d\alpha_{js_j}}{dt} = \frac{ia^2 e^2}{4 m^2 \hbar^2 c^2} \sum_{l, s_l, s'_j} \alpha_{js'_j} \left[\frac{P^+_{js_j ls_l} P^-_{ls_l js'_j}}{\omega_{lj} + \omega} + \frac{P^-_{js_j ls_l} P^+_{ls_l js'_j}}{\omega_{lj} - \omega} - m\hbar\, \delta_{lj}\, \delta_{s_l s_j}\, \delta_{s'_j s_j} \right],$$

et les seconds membres de ce système ne seront plus nuls. Observons maintenant que les deux premiers termes de l'expression (12) sont *formellement* identiques à l'expression (9), de sorte que dans l'expression de la fonction d'onde ψ en seconde approximation, les deux premiers groupes de termes seront, eux aussi, formellement identiques à la solution trouvée en première approximation, c'est-à-dire à (11).

Cependant, même ces termes que nous connaissions déjà, seront modifiés du fait des équations (15). Pourvu que les valeurs propres de ce système soient distinctes, les α_{js_j} seront de simples exponentielles du temps et nous aurons donc un déplacement des niveaux d'énergie et, éventuellement, un élargissement.

Pour illustrer cela, considérons un oscillateur harmonique à trois dimensions complètement dégénéré et de fréquence propre ω_0. Ses fonctions d'onde seront

$$\varphi^0_{n, s_n, \sigma_n}(x, y, z) = \varphi_{\sigma_n}(x)\, \varphi_{s_n - \sigma_n}(y)\, \varphi_{n - s_n}(z),$$

φ_k représentant une fonction d'onde de l'oscillateur à une dimension. On a, en outre, $n = 0, 1, 2, \ldots$; $s_n = 0, 1, \ldots, n$; $\sigma_n = 0, 1, \ldots, s_n$. La résolution du système (15) donne alors les déplacements de niveaux suivants :

(16) $$\Delta E_n = \frac{e^2 \mathcal{E}^2 \omega_0 \hbar}{4 m^2 c^2} \left[\frac{\sigma_n}{\omega_0^2 - \omega^2} - \frac{s_n}{4\omega_0^2 - \omega^2} \right],$$

où nous désignons par $\mathcal{E}$ le champ électrique de l'onde lumineuse et où nous avons poussé jusqu'aux moments octopolaires le calcul des $P^{\pm}$.

Le calcul numérique montre que cet effet est très petit et qu'il ne peut être observé qu'avec des sources très intenses et en s'approchant très près de l'une des lignes de résonance qui apparaissent sur la formule (16).

On remarquera que l'une des résonances est la résonance ordinaire alors que l'autre est une résonance paramétrique.

Signalons enfin un autre cas particulier, intéressant, qui est celui des systèmes non dégénérés pour lesquels la résolution du système (15) est immédiate.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) N. Bogolioubov et J. Mitropolsky, *Les méthodes asymptotiques en mécanique non linéaire*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(2) L. de Broglie, *Le principe de correspondance et les interactions entre la matière et le rayonnement*, Hermann, Paris, 1938.

(3) A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, II, Viewieg und Sohn, Braunschweig, 1951.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Essai sur une théorie relativiste classique des particules chargées quasi-ponctuelles.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans notre nouveau livre d'Électrostatique ([1]), nous avons donné une théorie des particules chargées élémentaires où ces dernières ne sont plus considérées comme rigoureusement ponctuelles. La charge électrique est distribuée dans tout l'espace, mais avec une accumulation très forte au voisinage du centre de gravité. Nous avons obtenu ce résultat en introduisant une longueur élémentaire λ qui joue sensiblement le rôle du « rayon » de la particule. Quand $\lambda \to 0$, on retrouve la théorie classique.

Nous allons généraliser cette théorie au cas où la charge est en mouvement. Pour cela nous rappelons qu'en notations d'univers, le quadripotentiel d'une charge ponctuelle en mouvement s'écrit

$$(1) \qquad A^p = \pm \frac{qc\mu_0}{4\pi} \frac{V^p}{R_s V^s} \qquad (p, q, r, s = 1, 2, 3, 4).$$

Nous avons montré ([2]) que ce quadripotentiel se déduisait du quadrivecteur R^p de longueur nulle, soit

$$(2) \qquad R_p R^p = 0, \qquad R_p = x_p - \xi_p(\tau) \quad \begin{cases} x_4 = ict, \\ \xi_4 = ic\tau = ic\left(t - \dfrac{r(\tau)}{c}\right) \end{cases}$$

qui définit le temps retardé τ (ou avancé), par la formule

$$(3) \qquad A^p = \partial_q \partial^q C^p \qquad \text{en posant} \quad C^p = -(\pm) \frac{qc\mu_0}{8} R^p.$$

Pour généraliser ces formules classiques qui concernent les particules rigoureusement ponctuelles, nous remplaçons (2) par

$$(4) \qquad R_p R^p = -\lambda^2 \qquad (\lambda = \text{Cte réelle}).$$

Nous introduisons ainsi un invariant λ ayant les dimensions d'une longueur. On peut dire que nous définissons autrement le temps retardé τ. On retrouve évidemment la théorie classique quand $\lambda \to 0$.

Nous verrons plus loin que cela revient à remplacer la charge ponctuelle par une distribution dans tout l'espace, mais présentant un maximum d'autant plus accusé au point $\xi_p(t)$ que λ est plus petit.

Nous admettrons que le quadripotentiel de cette distribution est toujours donné par (3). Pour le calcul, on note que τ est donné par

$$(5) \qquad \tau = t \pm \frac{1}{c}\sqrt{\left[\vec{x} - \vec{\xi}(\tau)\right]^2 + \lambda^2} = t \pm \frac{1}{c}\frac{\mu}{c}$$

en posant, pour simplifier l'écriture, $\mu = \sqrt{r_\tau^2 + \lambda^2}$. Pour calculer A^p expli-

citement par (3), il faut déterminer les dérivées partielles de R_p. On trouve aisément

$$(6)\qquad \partial_p R_q = \delta_{pq} - \frac{R_p V_q}{(R_r V^r)},$$

les V_q désignant les composantes de la quadrivitesse du centre de gravité $\xi(\tau)$, prise au temps τ défini par (5). Puis, avec

$$(7)\qquad \partial^p V^q = \frac{R^p \Gamma^q}{R_s V^s}$$

où Γ^q est la quadriaccélération prise au temps τ, on trouve

$$(8)\qquad A^p = \pm \frac{qc\mu_0}{8\pi}\left\{\frac{V^p}{R_s V^s}\left[2 + \lambda^2 \frac{R_s\Gamma^s + c^2}{(R_s V^s)^2}\right] - \frac{\lambda^2 \Gamma^p}{(R_s V^s)^2}\right\}.$$

On vérifie aisément que ce quadripotentiel A^p obéit encore à la condition de Lorentz

$$(9)\qquad \partial_p A^p = 0.$$

Du quadripotentiel on peut passer directement au quadricourant J^p par

$$(10)\qquad \partial_r \partial^r A^p = -\mu_0 J^p.$$

Le calcul est assez laborieux mais ne présente aucune difficulté de principe. On trouve

$$(11)\qquad J^p = \pm \frac{\lambda^4}{8\pi}\left\{\left[15\frac{Q^3}{\Omega^7} - 10\frac{Q}{\Omega^6}(R_s\dot{\Gamma}^s) + \frac{1}{\Omega^5}(R_s\ddot{\Gamma}^s + \Gamma_s\Gamma^s)\right]V^p - \left[\frac{15}{\Omega^6}Q^2 - \frac{4}{\Omega^5}(R_s\dot{\Gamma}^s)\right]\Gamma^p + 6\frac{Q}{\Omega^5}\dot{\Gamma}^p - \frac{1}{\Omega^4}\ddot{\Gamma}^p\right\}$$

en posant

$$(12)\qquad Q = R_s\Gamma^s + c^2, \qquad \Omega = R_s V^s = \frac{(\vec{r}.\vec{v}) \pm c\mu}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Les points surmontant les lettres correspondent aux dérivations par rapport au temps propre retardé (ou avancé). D'après (9) et (10), on a

$$(13)\qquad \partial_p J^p = 0 \quad \text{ou} \quad \operatorname{div}\vec{J} + \partial_t \rho = 0.$$

Quand $\lambda \to 0$, on voit sur (11) que $J^p \to 0$, sauf au point où se trouve la charge. [En fait, pour la charge ponctuelle $J_p = q.v_p(t).\delta(\vec{x} - \vec{\xi}(t))$, avec $v_4 = ic$.] Quand $p = 4$, on a $J^4 = ic\rho$, d'où la densité de charge électrique correspondant à notre particule. Quand la particule est au repos $(\vec{v} = 0)$, cette expression (11) s'identifie à celle que nous avons donnée dans notre ouvrage déjà cité d'Électrostatique [p. 445; form. (443)]. Dans une prochaine Note nous examinerons en détail le cas d'une particule en mouvement rectiligne et uniforme.

Le champ électromagnétique B^{pq} associé à notre particule se détermine par les formules habituelles. On trouve ($B^{uv} = \mu_0 H^{w}$; $icB^{w4} = E^{w}$)

$$(14)\quad B^{pq} = \partial^p A^q - \partial^q A^p = \pm \frac{qc\mu_0}{8\pi}\left\{ \frac{1}{\Omega^2}\left[2 + \frac{3\lambda^2}{\Omega^2}Q\right][R^p\Gamma^q - R^q\Gamma^p] - \frac{1}{\Omega^3}\left[2Q + \frac{3\lambda^2}{\Omega^2}Q^2 - \frac{\lambda^2}{\Omega}(R_s\dot{\Gamma}^s)\right][R^pV^q - R^qV^p] + \frac{\lambda^2}{\Omega^3}[V^p\Gamma^q - V^q\Gamma^p] - \frac{\lambda^2}{\Omega^3}[R^p\dot{\Gamma}^q - R^q\dot{\Gamma}^p]\right\}.$$

A grande distance de la charge, ce champ est le même que celui de la charge ponctuelle classique et, par conséquent, le rayonnement est le même.

Pour terminer nous voudrions donner une raison physique qui explique le choix initial de l'expression (4). Dans le cas des ondes sphériques et pour des particules ponctuelles, on sait qu'il y a une variation de la vitesse de phase à l'origine; la vitesse n'est rigoureusement égale à c que loin de la particule. Mais ici il y a une deuxième raison car la particule n'est pas ponctuelle et $\vec{\xi}$ n'est que la position du centre de gravité. Cette relation (4) doit être rapprochée de l'identité $P_q P^q = -m_0^2 c^2$. On sait que Born, dans son principe de réciprocité, écrit une expression analogue à (4) pour les coordonnées, mais avec une signification toute différente.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) *Électrostatique*, Tome I : *Les distributions*. Masson et Cie, 1964, p. 444.

(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 751.

(*Faculté des Sciences*,
118, *Route de Narbonne, Toulouse*.)

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Sur le problème de la construction du potentiel à partir de données dans le plan du moment angulaire complexe.* Note (*) de MM. **Guy Burdet** et **Maurice Giffon**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons établi des équations du type de Gel'fand et Levitan nous permettant de déterminer le potentiel à partir de la connaissance des spectres discrets et continus dans le plan λ pour une valeur physique du moment linéaire k.

Nous examinons le problème de la reconstruction du potentiel pour des potentiels réguliers, c'est-à-dire se comportant près de l'origine de façon moins singulière que le terme centrifuge. L'intérêt physique de traiter ce problème avec le formalisme du moment angulaire complexe réside dans le fait que les fonctions de Jost sont des fonctions entières de λ indépendamment du comportement du potentiel à grande distance lorsque les interactions sont singulières à l'origine, ce qui semble être le cas pour les interactions entre particules.

Avant d'étudier le cas des potentiels singuliers, il nous a paru utile de traiter le cas plus simple des potentiels réguliers. Dans une Note précédente ([1]), que nous désignerons par (I) et dont nous conservons les notations, nous avons montré que l'ensemble des fonctions $f(\lambda, -k, r)/r$ est complet, ceci nous a permis de définir la fonction spectrale qui nous est nécessaire pour établir une équation du type de Gel'fand et Levitan ([2]) en suivant une méthode semblable à celle utilisée par Jost et Kohn ([3]) dans le plan k.

Considérons la fonction

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{J}(\lambda, k, r) = \int d\rho_k^1(\lambda') \frac{f(\lambda', -k, r)}{r} \int_r^{\infty} \frac{f^1(\lambda', -k, r') f^1(\lambda, -k, r')}{r'^2} dr',$$

où les quantités avec l'indice 1 se rapportent à un potentiel donné $\mathrm{V}^1(r)$ et les quantités sans indice au potentiel inconnu $\mathrm{V}(r)$.

En tenant compte de

$$\text{(2)} \qquad \frac{d}{dr}\{\mathrm{W}[\psi(\lambda'), \psi(\lambda)]\} = \frac{\lambda^2 - \lambda'^2}{r^2} \psi(\lambda') \psi(\lambda),$$

où $\psi(\lambda)$ représente une solution quelconque de l'équation de Schrödinger, et des relations (I, 5) et (I, 10) établies précédemment, nous obtenons

$$\text{(3)} \qquad \mathrm{J}(\lambda, k, r) = \frac{i}{\pi} \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{\mathrm{W}[f^1(\lambda, -k, r), \varphi^1(\lambda', k, r)] f(\lambda', -k, r) \lambda' d\lambda'}{r(\lambda'^2 - \lambda^2) f^1(\lambda', -k)} - \sum_i \frac{f(\alpha_i, -k, r) \mathrm{W}[f^1(\lambda, -k, r), f^1(\alpha_i, -k, r)]}{r(\alpha_i^2 - \lambda^2) \mathrm{M}_1^2(\alpha_i, k)}.$$

Les α_i sont les zéros de $f^1(\lambda', -k)$ dans le plan λ' et nous supposons que λ possède toujours une partie réelle différente de zéro.

Si nous ajoutons aux deux membres de (3) une intégrale identique prise sur un demi-cercle de rayon infiniment grand dans le demi-plan $\mathrm{Re}\,\lambda \geq 0$,

nous obtenons dans le membre de droite une intégrale sur le contour Γ défini dans (I) que nous pouvons évaluer par la méthode des résidus :

$$(4)\quad \frac{-i}{\pi}\oint_{\Gamma}\frac{W[f^1(\lambda,-k,r),\varphi^1(\lambda',k,r)]f(\lambda',-k,r)\lambda'd\lambda'}{r(\lambda'^2-\lambda^2)f^1(\lambda',-k)} = \sum_i \frac{W[f^1(\lambda,-k,r),f^1(\alpha_i,-k,r)]f(\alpha_i,-k,r)}{r(\alpha_i^2-\lambda^2)M_1^2(\alpha_i,k)}+\frac{f(\lambda,-k,r)}{r}.$$

Nous voyons que le terme qui contient la sommation compense exactement celui du membre de droite dans (3), il nous reste donc

$$(5)\quad J(\lambda,k,r)=\frac{f(\lambda,-k,r)}{r}+\frac{i}{\pi}\oint_{C}\frac{W[f^1(\lambda,-k,r),\varphi^1(\lambda',k,r)]f(\lambda',-k,r)\lambda'd\lambda'}{r(\lambda'^2-\lambda^2)f^1(\lambda',-k)}.$$

L'intégrale peut être calculée en utilisant les comportements asymptotiques en λ' déjà utilisés dans (I), nous obtenons

$$(6)\quad J(\lambda,k,r)=\frac{f(\lambda,-k,r)}{r}-\frac{1}{2}\frac{f^1(\lambda,-k,r)}{r}.$$

Notons maintenant que la méthode de calcul utilisée dans (I) pour obtenir $h(r)$ peut être appliquée à la détermination de

$$(7)\quad I(k,r)=\int_{\Gamma}\lambda\,d\lambda\int_r^{\infty}h(r')\frac{\varphi(\lambda,k,r)f^1(\lambda,-k,r')}{f(\lambda,-k)}dr'.$$

Nous obtiendrions une relation équivalente à (I, 8) dans laquelle nous pouvons maintenant particulariser la fonction $h(r)$ en la prenant égale à $f^1(\lambda,-k,r)/r$, il vient

$$(8)\quad \frac{1}{2}\frac{f^1(\lambda,-k,r)}{r}=\int d\rho_k(\lambda')f(\lambda',-k,r)\int_r^{\infty}f^1(\lambda,-k,r')f^1(\lambda',-k,r')\,dr'.$$

Les relations (1), (6) et (8) nous permettent donc d'écrire

$$(9)\quad \frac{f(\lambda,-k,r)}{r}=\frac{f^1(\lambda,-k,r)}{r}+\int_r^{\infty}\frac{f^1(\lambda,-k,r')}{r'}B_k(r,r')\,dr',$$

où nous avons posé

$$(10)\quad B_k(r,r')=\int\frac{f(\lambda',-k,r)}{r}\frac{f^1(\lambda,-k,r')}{r'}d[\rho_k^1(\lambda')-\rho_k(\lambda)].$$

L'équation (9) ressemble à la solution formelle d'une équation intégrale du type de Volterra pour la solution de Jost, mais il faut noter que le noyau $B_k(r,r')$ a la remarquable propriété d'être indépendant de λ, il satisfait à l'équation aux dérivées partielles

$$(11)\quad \left\{r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}+2r\frac{\partial}{\partial r}+r^2(k^2-V(r))\right\}B_k(r,r') = \left\{r'^2\frac{\partial^2}{\partial r'^2}+2r'\frac{\partial}{\partial r'}+r'^2(k^2-V^1(r'))\right\}B_k(r,r').$$

Si nous tenons compte de ce que l'expression (9) vérifie l'équation satisfaite par $f(\lambda, -k, r)/r$, c'est-à-dire

$$(12) \qquad \left\{ r^2 \frac{d^2}{dr^2} + 2r\frac{d}{dr} + r^2 (k^2 - V(r)) - \lambda^2 + \frac{1}{4} \right\} \frac{f(\lambda, -k, r)}{r} = 0$$

et si nous utilisons (11), nous obtenons

$$(13) \qquad \frac{dB_k(r, r)}{dr} + \frac{1}{r} B_k(r, r) = \frac{1}{2}[V^1(r) - V(r)].$$

D'autre part, en multipliant (9) par $f^1(\lambda, -k, r'')/r''$ et en intégrant les deux membres par rapport à la fonction de poids $\rho_k^1(\lambda) - \rho_k(\lambda)$, il vient

$$(14) \qquad B_k(r, r'') = j(k, r, r'') + \int_r^{\infty} j(k, r', r'') B_k(r, r')\, dr'$$

qui est une équation identique à celle de Gel'fand et Levitan où

$$(15) \qquad j(k, r, r') = \int \frac{f^1(\lambda, -k, r)}{r} \frac{f^1(\lambda, -k, r')}{r} d[\rho_k^1(\lambda) - \rho_k(\lambda)].$$

La solution de (14) est définie par la seule condition aux limites

$$(16) \qquad B_k(r, \infty) = 0,$$

par conséquent, cette équation se réduit à une équation intégrale de Volterra pour r fixé et admet une solution unique.

La connaissance de $\rho_k(\lambda)$ permet donc de déterminer le noyau à partir des relations (15) et (14), le potentiel est alors obtenu par la relation (13) et la solution de Jost par (9).

La fonction spectrale $\rho_k(\lambda)$ d'après sa définition (I, 10) est déterminée par la donnée de la fonction de Jost, c'est-à-dire par la donnée du spectre continu et du spectre discret, ce dernier étant défini par la seule donnée des états liés (α_i) et de la constante de normalisation de leur fonction d'onde $M^2(\alpha_i, k)$.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) G. Burdet, J. Dufour et M. Giffon, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2369.

(2) J. M. Gelfand et B. M. Levitan, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 77, 1951, p. 557; *Isvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 15, 1951, p. 309.

(3) R. Jost et W. Kohn, *Kgl. Danske Vid. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 9, 1953.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Application d'une nouvelle méthode de mesure à large bande à l'étude de la permittivité complexe des diélectriques hétérogènes.* Note (*) de MM. **Georges Salmer**, **Eugène Constant** et **Marc Lefebvre**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne le principe d'une nouvelle méthode de mesure permettant la détermination directe au sein de la substance des deux composantes ε' et ε'' de la permittivité diélectrique complexe en ondes décimétriques. L'appareillage utilisé dans la bande 0,5-5 GHz est décrit. La méthode est appliquée à l'étude du spectre hertzien des poudres métalliques.

La plupart des procédés de mesure de la permittivité complexe d'un corps solide ou liquide sont basés, aux très hautes fréquences, sur l'étude des variations de l'impédance d'entrée présentée par un tronçon de ligne de transmission rempli du corps à étudier. Des calculs relativement longs sont alors nécessaires pour déduire des informations recueillies les deux composantes de la permittivité complexe à toutes les fréquences d'une gamme considérée; la précision est souvent faible, quand la longueur du tronçon n'est pas favorable (ceci ne pouvant être évité à large bande de fréquences). Dans le cas de corps hétérogènes, le dioptre air-diélectrique n'est pas bien défini. De plus, des transitions, des joints thermiques et une fenêtre de mica sont souvent utilisés entre le tronçon et l'appareil de mesure. Il en résulte des coefficients de réflexion parasites qui sont des causes d'erreurs importantes, en particulier dans l'étude de corps hétérogènes à permittivité diélectrique ε' élevée.

Nous avons développé un nouveau procédé de mesure permettant la détermination simultanée des deux composantes ε' et ε'' au sein même du diélectrique et pour une gamme de fréquences très importantes : 500 à 5 000 MHz. Ce procédé permet d'éliminer les erreurs dues aux coefficients de réflexion parasites.

Principe de la mesure. — Une onde progressive se propage à l'intérieur d'une ligne de transmission remplie du corps à étudier. Nous prélevons en chacun des points A et B distants de L un signal haute fréquence proportionnel au champ électromagnétique (champ électrique ou magnétique) de l'onde progressive (*fig.* 1). Soient S_a et S_b ces signaux proportionnels aux champs existant en ces points. Le rapport des modules de ces signaux et leurs déphasage φ sont liés directement aux parties imaginaires et réelles de la permittivité complexe,

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''.$$

On a, en effet,

$$\frac{S_b}{S_a} = e^{-(\alpha' + j\beta')L}$$

et

$$\varepsilon' = \frac{\beta'^2 - \alpha'^2}{\beta^2}, \qquad \varepsilon'' = \frac{2\alpha'\beta'}{\beta^2},$$

avec $\gamma' = \alpha' + j\beta'$ et $\gamma \neq j\beta$, les constantes de propagation respectivement dans le diélectrique et dans l'air.

Ces formules sont relatives à un mode T. E. M. en ligne coaxiale, mais la méthode est applicable aussi facilement aux modes guidés.

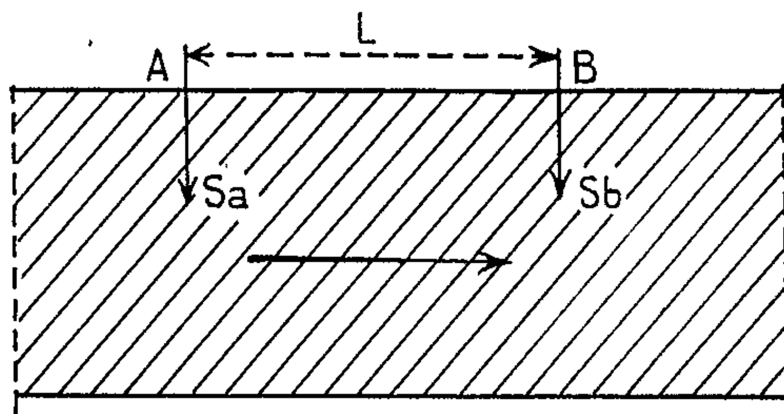


Fig. 1.

Ce procédé est très simple et n'a jamais été utilisé à notre connaissance pour mesurer à la fois ε' et ε'', mais il exige :

1° la propagation d'une onde progressive à l'intérieur d'une substance, ce qui n'est pas obtenu facilement, surtout si le corps présente des pertes diélectriques faibles;

2° de prélever en chacun des points A et B un signal *également* proportionnel au champ électromagnétique existant en ces points. Il faut, en effet, que les dispositifs utilisés en A et B aient le même coefficient de couplage pour toute la gamme de fréquences utilisées. De plus, ce couplage doit être faible pour diminuer le plus possible la perturbation introduite par le dispositif sur la ligne de transmission.

Les essais systématiques effectués au laboratoire pour la mesure de la permittivité diélectrique des substances hétérogènes ont permis de résoudre complètement ces problèmes. D'une part, nous avons réalisé des charges absorbantes placées au contact de la substance à étudier, qui présentent un coefficient de réflexion faible [1]. D'autre part, la mise au point de détecteurs de courants de parois en structure coaxiale a permis la réalisation de deux détecteurs identiques.

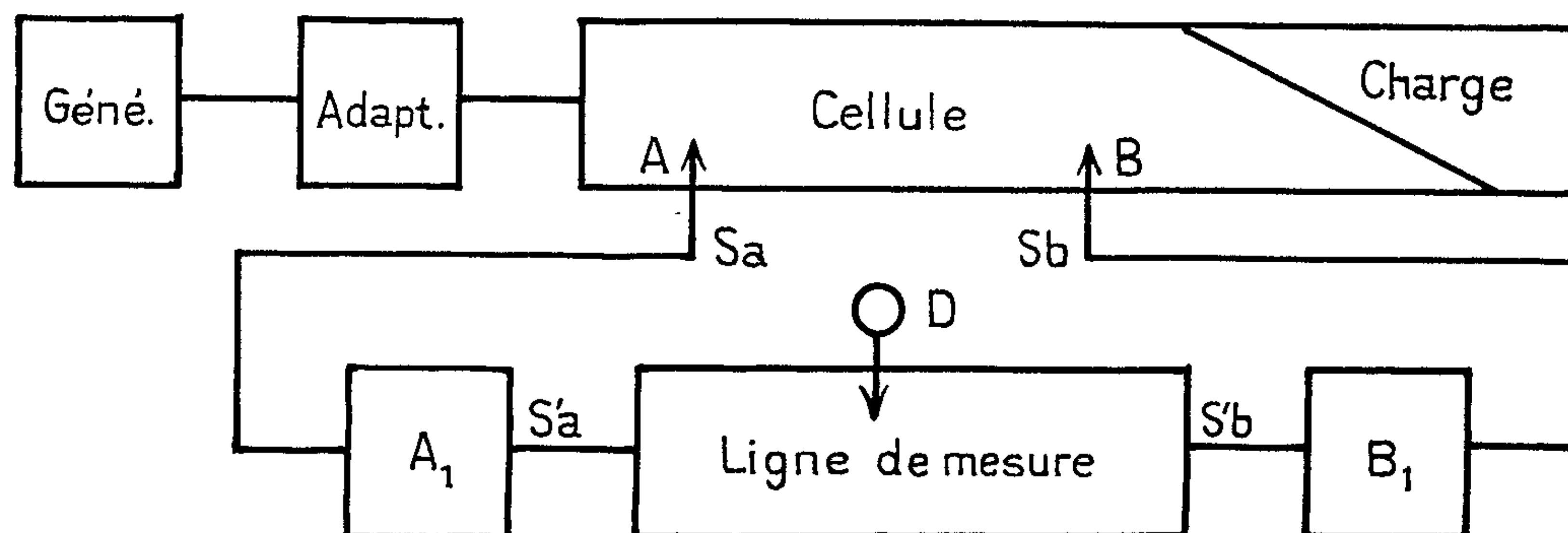


Fig. 2.

Description de l'appareillage de mesure (*fig.* 2). — L'appareil fonctionne dans la gamme de fréquences : 500 à 5 000 MHz. La ligne de transmission coaxiale remplie de la substance à étudier est reliée au générateur par un élément d'adaptation, et terminée par une charge absorbante. Deux détecteurs de courants de parois sont placés à 4 cm l'un de l'autre. Ces détecteurs de parois sont reliés à une ligne de mesure de T. O. S. par l'intermédiaire de deux atténuateurs A_1 et B_1.

Le signal électrique prélevé par la sonde D résulte de l'addition vectorielle de S'_a et S'_b. La position l de la sonde donnant la valeur minimale du signal électrique redressé nous permet de déterminer β' et le rapport des tensions maximales et minimales redressées $S = V_{max}/V_{min}$ nous donne α'.

On a

$$l - l_0 = \frac{L}{2}\left(\frac{\beta'}{\beta} - 1\right),$$

où l et l_0 sont les positions donnant la valeur minimale avec et sans diélectrique et

$$\alpha' = \frac{1}{L}\,\mathrm{Log}\,\frac{S+1}{S-1}.$$

La précision de la mesure est de 3 %, même pour de fortes valeurs de ε', de 1000 à 4 500 MHz. L'erreur est un peu plus forte aux deux extrémités de la gamme de l'appareillage. Les vérifications ont été effectuées sur des liquides ne présentant pas de dispersion dans cette bande de fréquences.

La précision sur ε'' dépend fortement de la valeur des pertes diélectriques de la substance. Une bonne précision ($\Delta\varepsilon''/\varepsilon'' \leq 5$ %) peut être obtenue en réglant l'atténuation introduite par A_1 et B_1 afin que S'_a et S'_b soient de valeurs comparables.

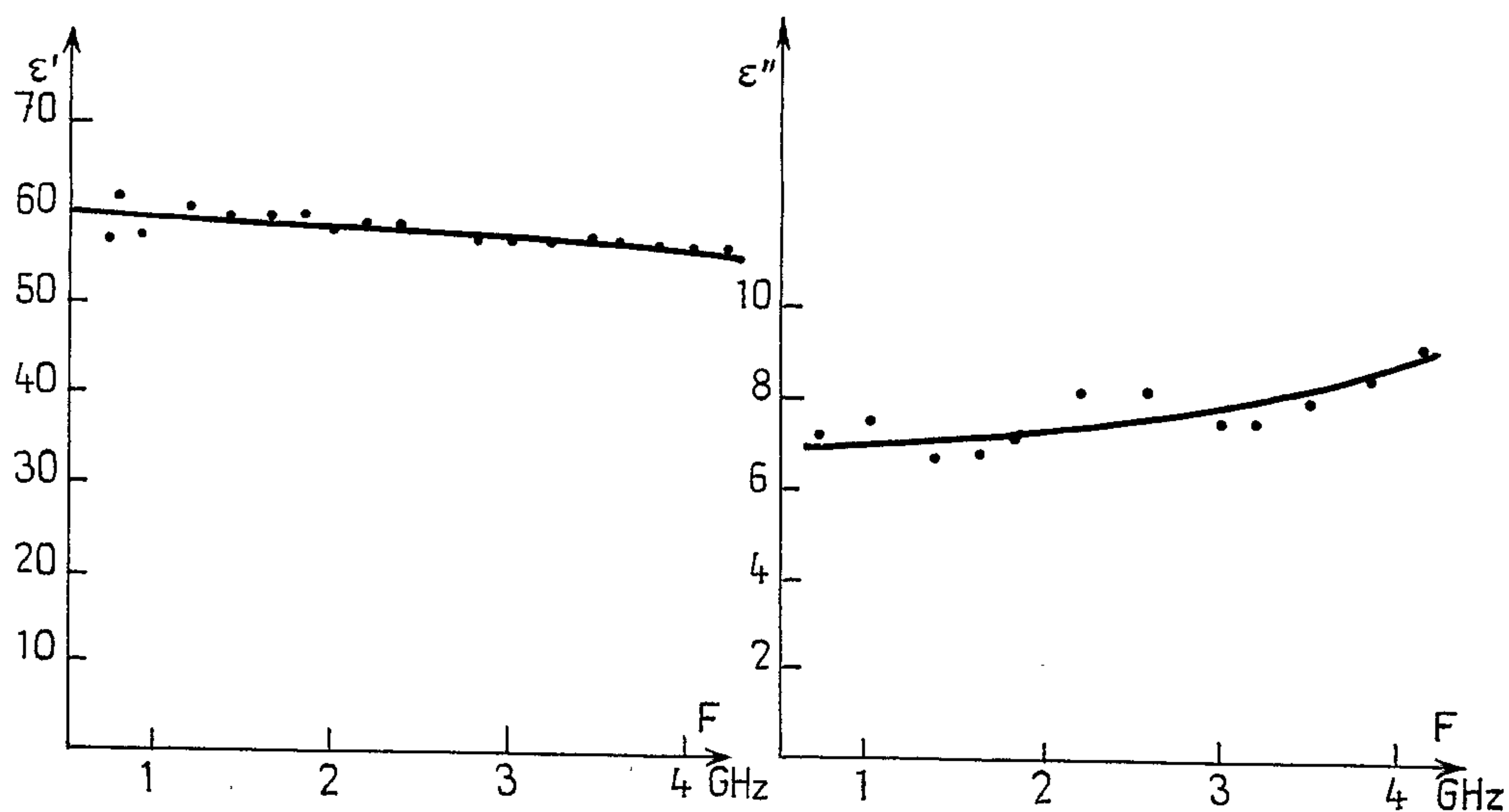


Fig. 3.

Cet appareillage est utilisé actuellement pour étudier le comportement diélectrique des poudres métalliques et a permis de mesurer commodément des valeurs de ε' supérieures à 60 dans la bande de 0,5 à 5 GHz.

A titre d'exemple nous donnons sur la figure 3 les courbes représentant la variation de la permittivité diélectrique, présentées dans cette bande de fréquences par une poudre d'aluminium fortement comprimée. Les éléments de cette poudre ont été calibrés préalablement et leur dimension maximale est comprise entre 50 et 80 μ.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) G. SALMER, E. CONSTANT et A. LEBRUN, *XIIe Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963 (à paraître), North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.

(Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille, 50, *rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.)*

ÉLECTRONIQUE. — *Comportement en fonction du temps des transistors au silicium à structure plane fonctionnant à faible niveau.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse, Georges Giralt** et **Roland Prajoux**, transmise par M. Léopold Escande.

Les mesures effectuées au Laboratoire de Génie Electrique sur les premiers transistors au silicium obtenus par tirage et diffusion, ont montré sur ces échantillons des phénomènes transitoires, totalement ou en grande partie réversibles, s'étendant sur des périodes de l'ordre de 100 h ([1]), ([2]). Nous avons étendu cette étude aux transistors à structure plane à surface passivée et augmenté pour cela la précision des moyens de mesure mis en œuvre.

Au cours de nos expériences, la tension émetteur-collecteur et le courant collecteur ont été maintenus rigoureusement constants ($V_{CE} = 1{,}5$ V, $I_C = 10\ \mu A$); nous avons mesuré les variations de la tension base-émetteur et du courant de base.

La dérive du courant base est la plus facile à mettre en évidence, le coefficient de température de ce paramètre étant relativement faible : $0{,}5\ nA/^{o}C < \partial I_b/\partial \theta < 10\ nA/^{o}C$. La tension base-émetteur jouant le rôle de thermomètre local nous a permis de connaître la température θ de la jonction à $10^{-2}\ ^{o}C$ près en valeur relative, ce qui entraîne une imprécision sur I_b de l'ordre de 20.10^{-12} A. Une résistance bobinée R de haute précision insérée dans la base permet d'obtenir une tension RI_b dont la mesure peut être effectuée à l'aide d'un potentiomètre à courant continu taré par une pile étalon; on en déduit la valeur de I_b avec une erreur maximale de 50.10^{-12} A.

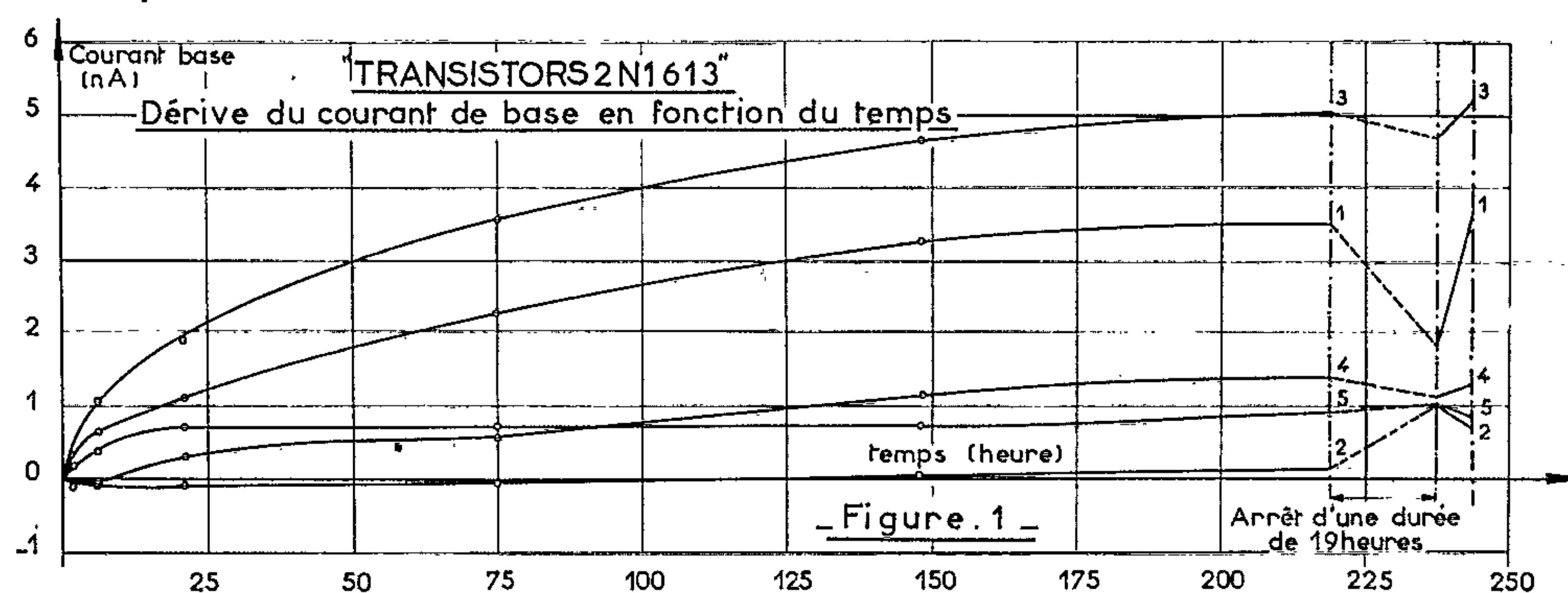
L'étude de la dérive de la tension base-émetteur est plus délicate à effectuer : le problème revient à étudier à quelques microvolts près la stabilité d'une tension de l'ordre de 500 mV affectée de surcroît d'un coefficient de température de l'ordre de $-2{,}3$ mV/°C. Pour ces raisons, nous avons étudié la dérive de la tension base-émetteur V_{EB} d'une manière indirecte en mesurant la différence entre les deux tensions V_{EB1} et V_{EB2} de deux éléments couplés thermiquement. Les transistors ainsi couplés ont été mis sous tension, soit simultanément, soit en faisant fonctionner l'un plusieurs centaines d'heures avant l'autre. La tension différentielle a été mesurée directement au pont comparateur ou enregistrée de façon continue après amplification en utilisant un dispositif de contrôle automatique mis au point au laboratoire, l'erreur maximale de mesure étant dans ce dernier cas inférieure à $\pm 1\ \mu V$.

Les résultats obtenus pour le courant base permettent d'effectuer un certain nombre de constatations :

— les dérives observées sont très dispersées d'un échantillon à l'autre aussi bien à l'intérieur d'un même type que pour des types différents (*fig.* 1).

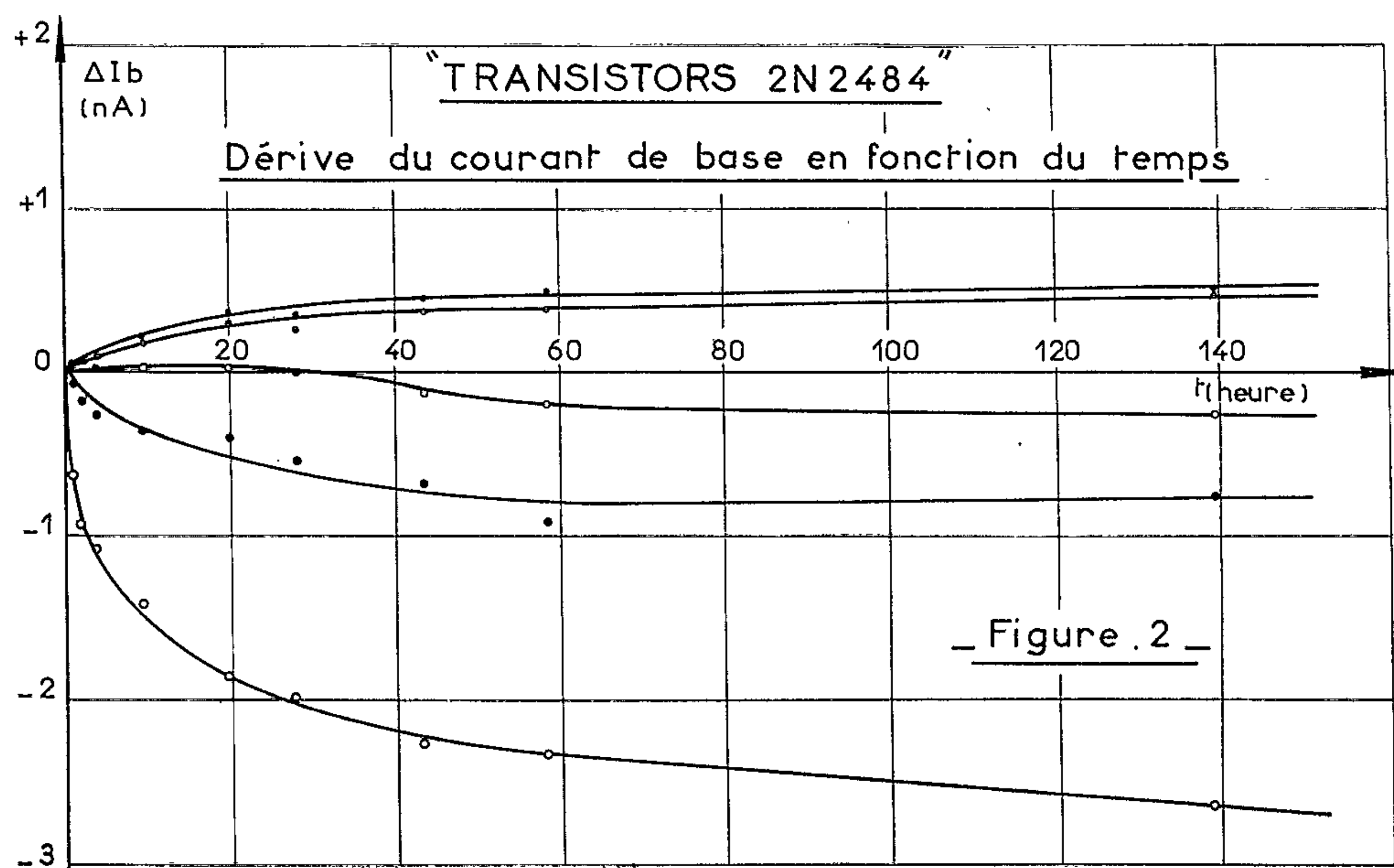
Pour un type donné, une valeur maximale de la dérive peut être avancée (respectée par 9 sur 10 des échantillons par exemple);

— les dérives les plus marquées présentent un caractère réversible, c'esr-à-dire que, après un arrêt de fonctionnement, le transistor s'est



rapproché de son état initial. Il dérive ensuite d'une façon analogue à sa dérive initiale (*fig.* 1);

— pour une durée de 200 h, les dérives sont comprises entre 0 (aux erreurs de mesure près, *fig.* 2) et 10 nA. Toutes ces dérives présentent une allure logarithmique, c'est-à-dire qu'elles s'atténuent au cours du temps.

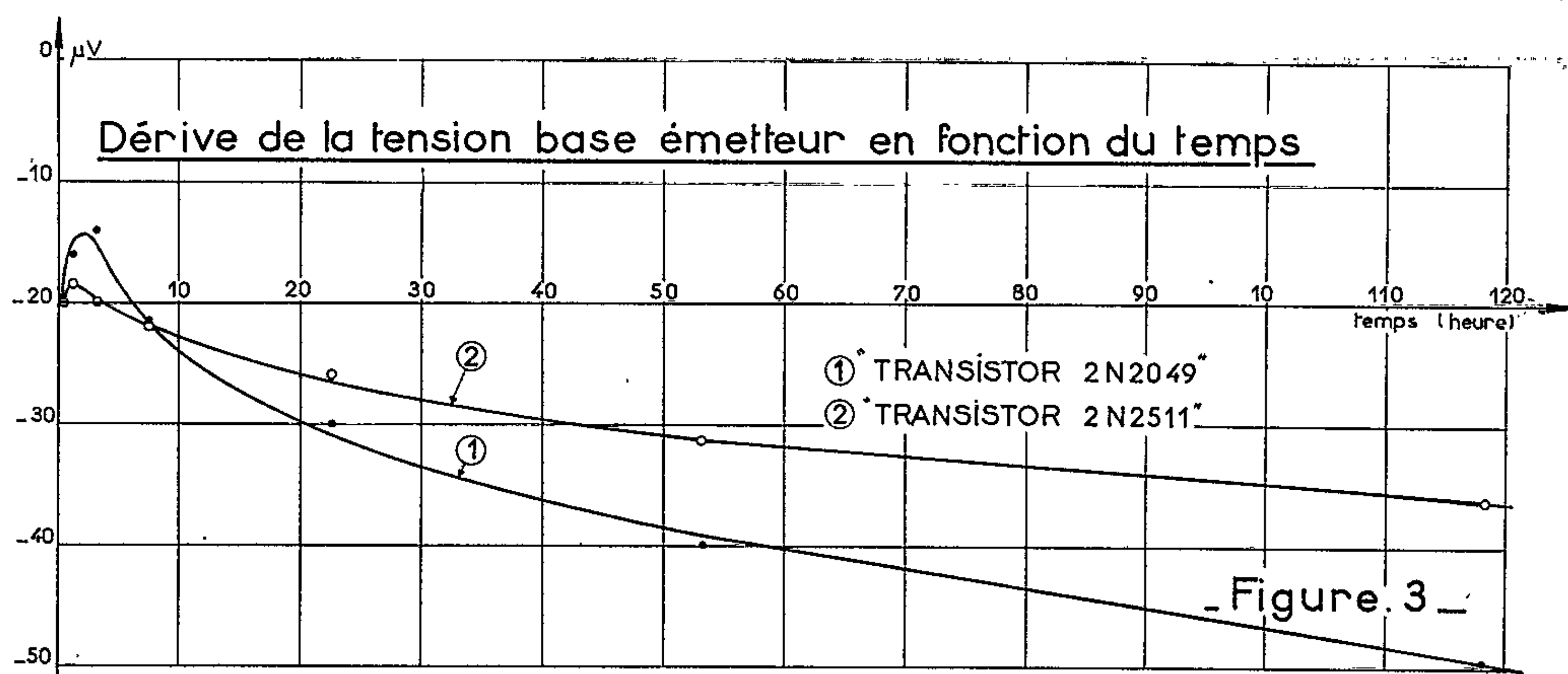


L'étude de la tension base-émetteur a conduit aux résultats suivants :

Comme pour le courant base, mais avec une ampleur moindre, les dérives observées sont très dispersées. Elles sont en général comprises entre 0 et 100 μV pour 200 h (*fig.* 3). Les dérives s'atténuent au cours du temps,

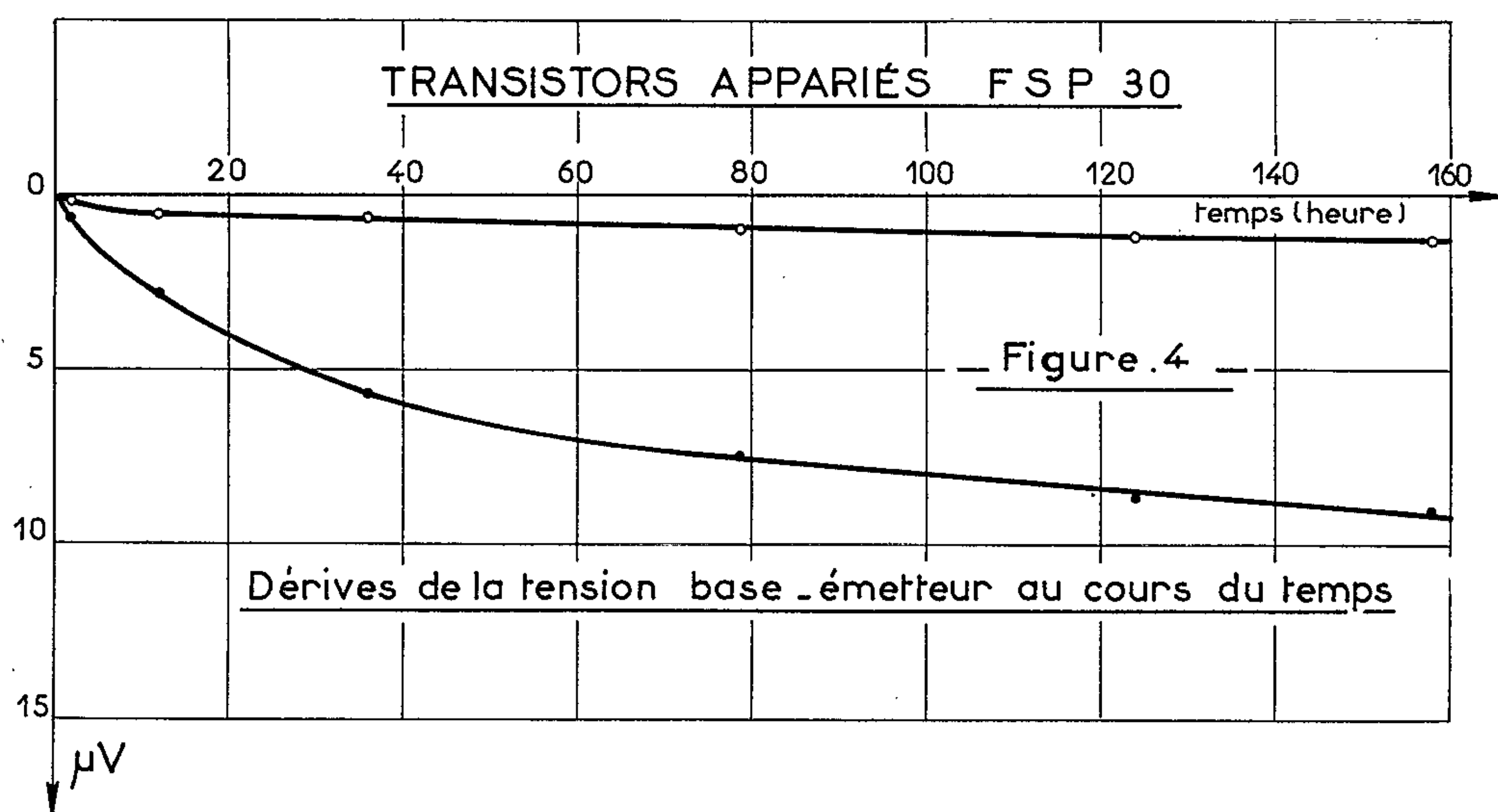
ce qui justifie la méthode expérimentale utilisée qui consiste à « vieillir » l'un des éléments du couple lorsqu'on s'intéresse plus particulièrement à l'autre.

La technologie de fabrication est prépondérante dans les dérives de la tension base-émetteur, les couples appariés par le constructeur, physique-



ment quasi-identiques, présentant des dérives différentielles faibles (inférieures à 10 μV) (*fig.* 4).

Il est très vraisemblable que ces phénomènes sont dus à des effets de surface. Au niveau de celle-ci le champ électrique interélectrodes qui



s'établit lors de la mise en fonctionnement peut, en effet, présenter un résidu évolutif dû à l'hétérogénéité des diélectriques de passivation et de protection ou à des déplacements d'ions.

Cette hypothèse conduirait à des durées prévisibles des dérives de l'ordre de celles observées.

Nous nous proposons, dans le cadre des travaux entrepris en France sur le problème de la fiabilité, de poursuivre nos recherches sur le plan expérimental en nous efforçant de préciser la nature physique des phénomènes observés et leur incidence sur la vie des composants.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) G. GIRALT et J. C. POLISSET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 519.

(2) J. C. POLISSET, *Thèse de Doctorat* 3e *cycle*, Spécialité Électronique, Toulouse, 26 février 1962.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Application d'une émulsion de type Lippmann à l'autoradiographie au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Philippe Granboulan** et **Roger Audran**, présentée par M. Robert Courrier.

Une technique d'utilisation pour l'autoradiographie au microscope électronique des émulsions de type Lippmann est présentée et discutée. Leur faible sensibilité et leur richesse en gélatine posaient des problèmes délicats. La sensibilité aux électrons du tritium de grains extrêmement fins appliqués en couche mince par centrifugation peut ouvrir le champ de la biologie moléculaire à l'autoradiographie.

Dès le travail de Caro [1] qui appliquait pour la première fois à la microscopie électronique le principe de l'autoradiographie, une notion s'imposa : celle de divorce entre le pouvoir de résolution de cette technique et celui, considérable, du microscope électronique.

On pouvait supposer *a priori* que les efforts porteraient essentiellement sur l'abaissement de la taille du grain vierge dans le but de réduire cet intervalle. Effectivement l'orientation que les différents auteurs donnaient à leurs travaux ne tardait pas à confirmer cette hypothèse, la taille du grain vierge passant en 3 ans de 2 200 Å à 1400 puis à 700 et enfin vers 300 à 500 Å [2]. Il nous semblait donc logique de tenter d'utiliser les plus fins des grains actuellement connus en les isolant par centrifugation.

Dans ce but on a utilisé une émulsion de type Lippmann. Une séparation par centrifugation permet d'isoler des grains vierges dont la dimension est d'environ 300 à 350 Å y compris la pellicule de gélatine adsorbée.

Un calcul approximatif montre que l'ionisation généralement produite dans un tel grain par un rayon β du tritium est suffisante pour le rendre développable : l'image formée par un petit nombre de ces grains développés n'est alors décelable qu'au microscope électronique. Si l'on veut augmenter la définition et la probabilité de rencontre d'un électron avec un grain, on est amené à utiliser une émulsion à grains très fins, très rapprochés, situés au voisinage immédiat de la coupe. Ce résultat peut être atteint en appliquant par centrifugation une quantité suffisante de grains à la surface même de l'échantillon marqué.

Le protocole va être décrit maintenant avec quelque détail.

1. *Caractéristiques de l'émulsion.* — L'émulsion que nous avons utilisée possède des caractères qui la différencient des autres émulsions couramment utilisées en autoradiographie et dont le diamètre du grain vierge est égal ou supérieur à 700 Å (Ilford G_5, K_5, L_4, Gevaert NUC 307).

Elle est plus riche en gélatine et possède une courbe de répartition granulométrique plus étalée.

Il s'agit d'une émulsion expérimentale à grains extrêmement fins, d'un type analogue à l'émulsion NTE de l'Eastman Kokak Company.

2. *Séparation granulométrique.* — Elle a pour but d'éliminer les amas d'argent et de séparer les grains les plus gros ne conservant qu'une suspension formée des grains les plus fins.

Cette séparation n'est réalisable que par centrifugation car la sédimentation de cristaux de bromure d'argent soumis à la pesanteur et au mouvement brownien ne peut permettre de fractionnement dans le domaine qui nous intéresse.

Cette centrifugation peut être rapide et courte ou lente et prolongée. Nous avons opté pour la seconde de ces deux solutions non strictement équivalentes : par exemple 3 000 t/mn pendant 2 h à 37°C pour une dilution au 1/10. Le culot est écarté; le surnageant contient les grains les plus fins.

La viscosité qui ralentit beaucoup l'opération doit être abaissée par dilution ce qui diminue la concentration en gélatine et par chauffage nettement au-delà du point de fusion de l'émulsion.

La détermination de la taille des grains est pour nous la plus simple des méthodes permettant de juger cette séparation. La tache d'argent vue au microscope électronique est de dimensions trompeuses : la mesure doit être effectuée par réplique ou par ombrage; en toute rigueur celui-ci devrait être pratiqué sur les cristaux dépouillés de leur gélatine. Nous nous sommes en fait limités à la mesure de l'ombre du grain dont les données sont analysées en comparant les diamètres avant et après séparation (*fig.* 1*a* et 1*b*).

Explication des Figures.

Fig. 1 :

1 *a* : Émulsion non purifiée, diluée. Les amas (→) sont en fait rares (G × 30 000.)

1 *b* : Émulsion purifiée. Noter la persistance d'une certaine hétérogénéité. (G × 30 000.)

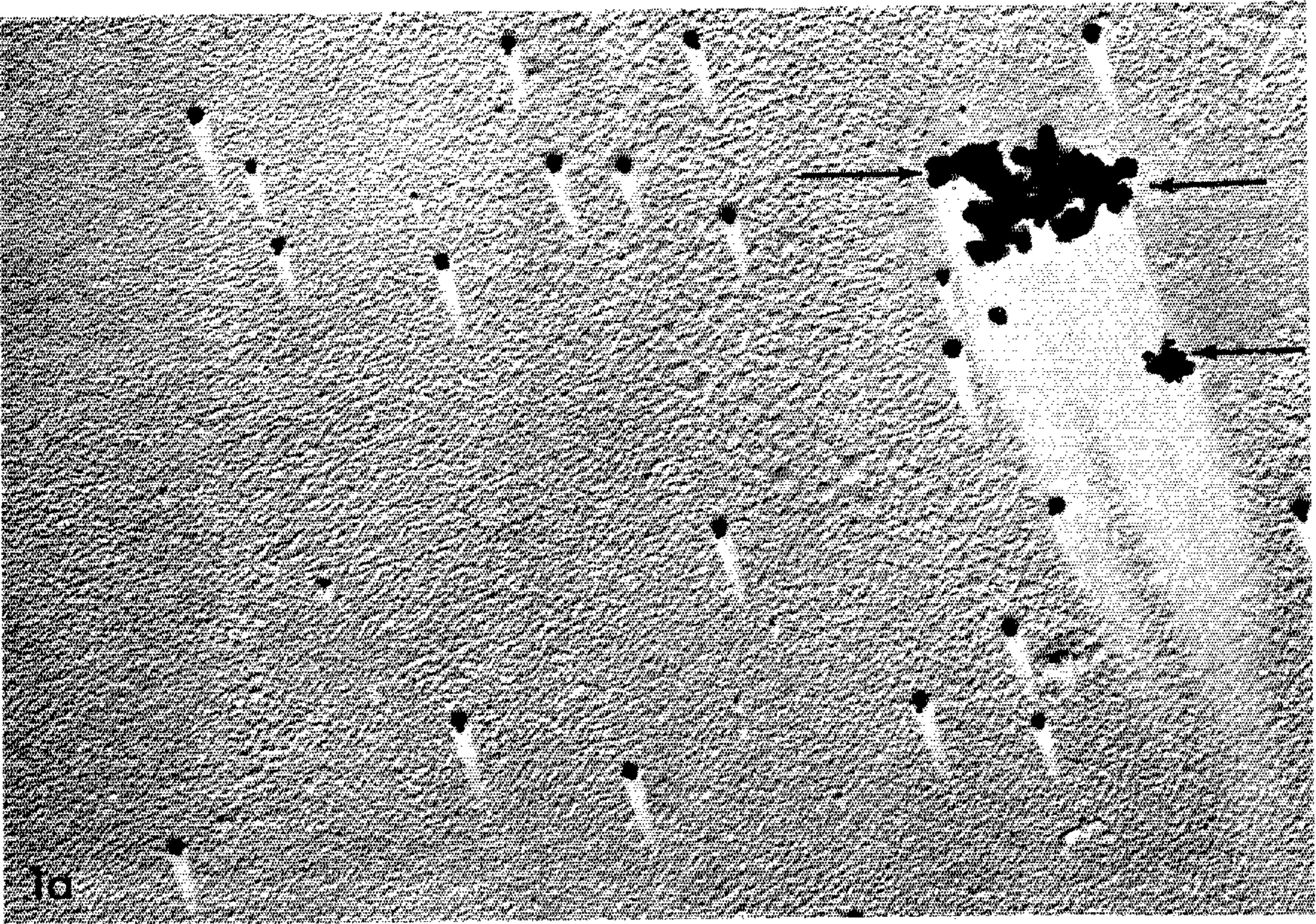
Fig. 2 :

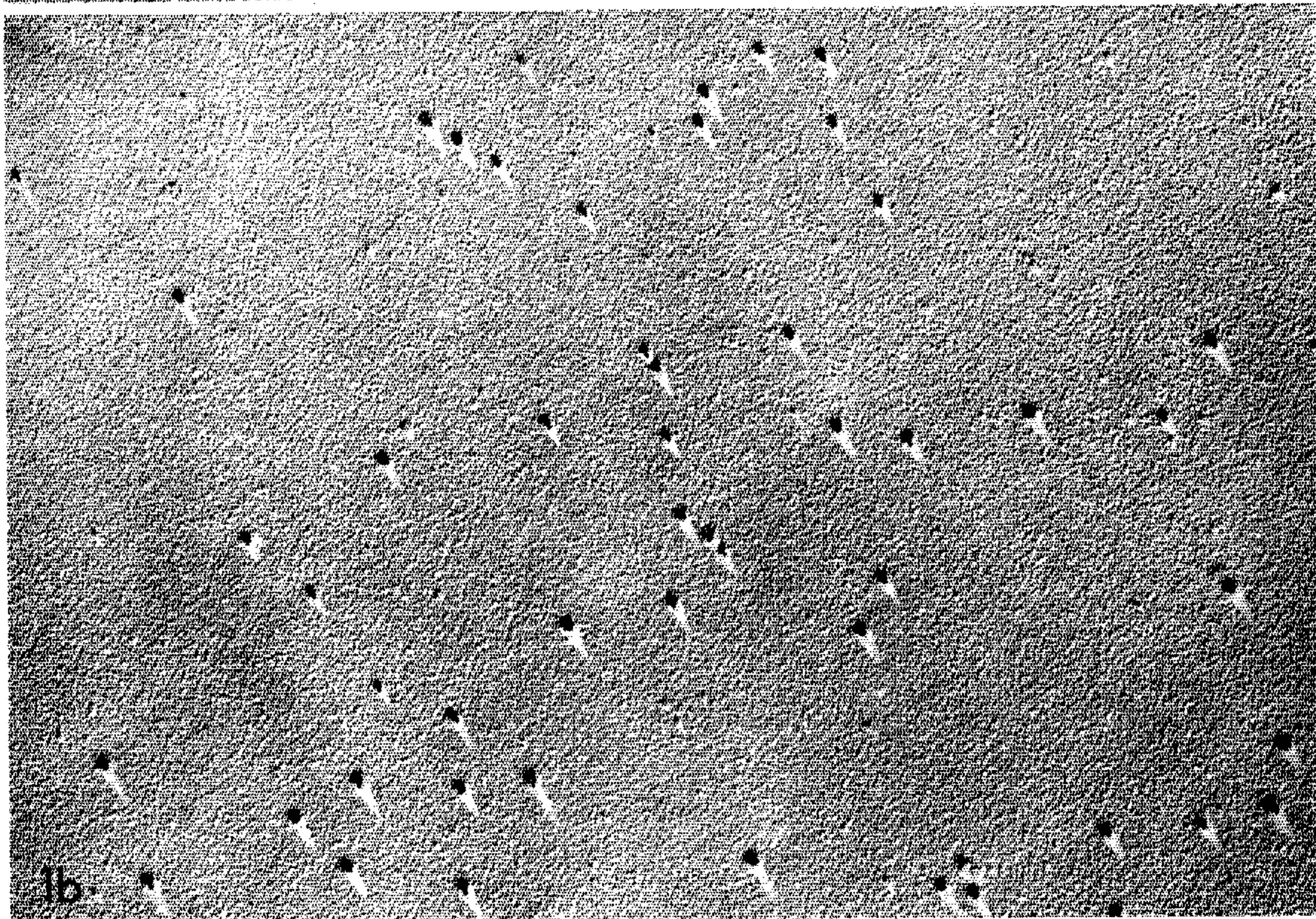
2 *a* : Couchage réalisé par trempage selon la technique décrite ailleurs [6]. Fixation au formol. Inclusion dans le glycol-méthacrylate. Inégalité, pauvreté et énorme épaisseur de la couche. (G × 20 000.)

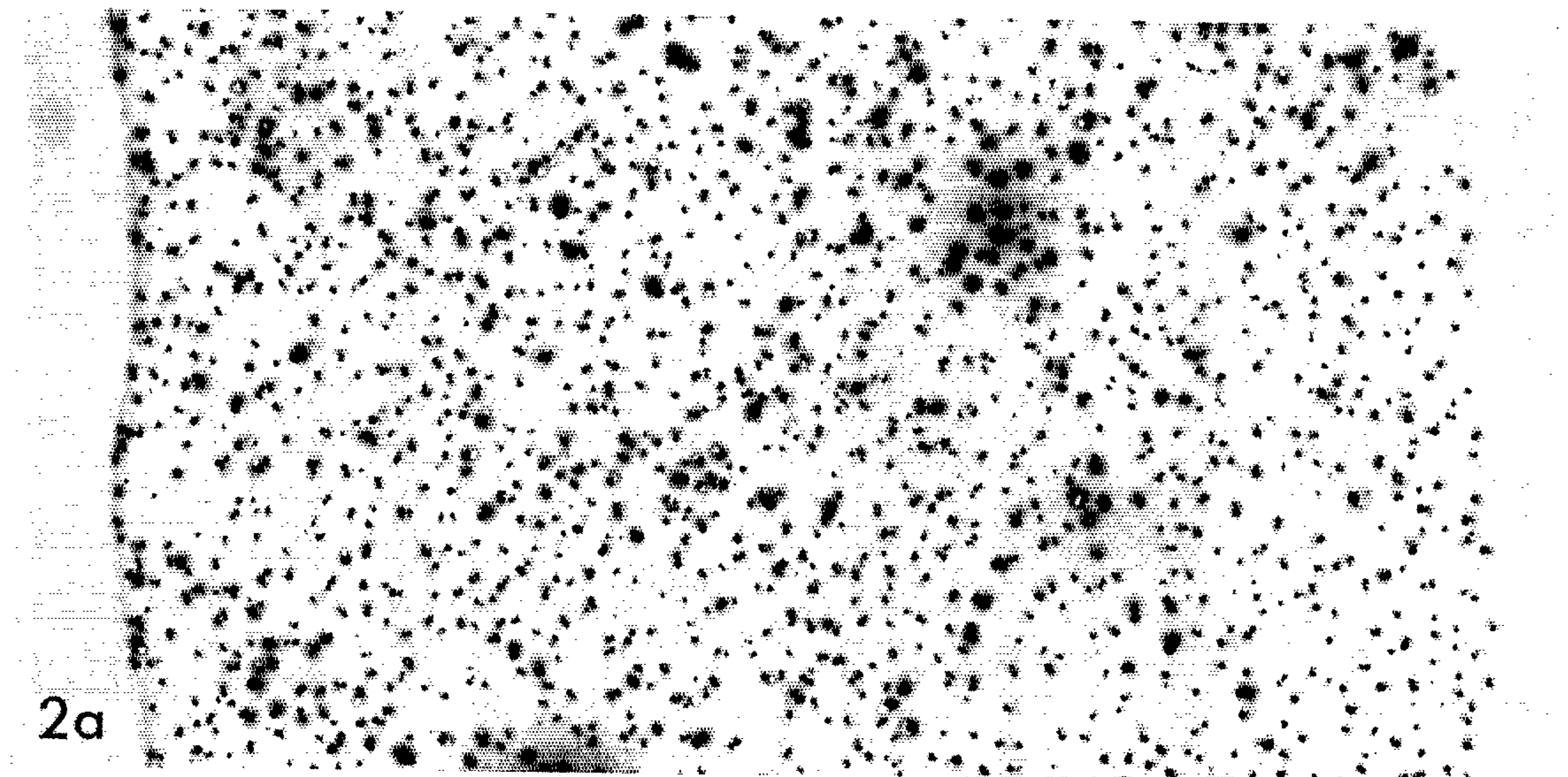
2 *b* : Couchage réalisé par centrifugation d'une émulsion non diluée. Nous expliquons le gradient manifeste par l'insuffisance de l'accélération appliquée. Même technique de fixation et d'inclusion. (G × 20 000.)

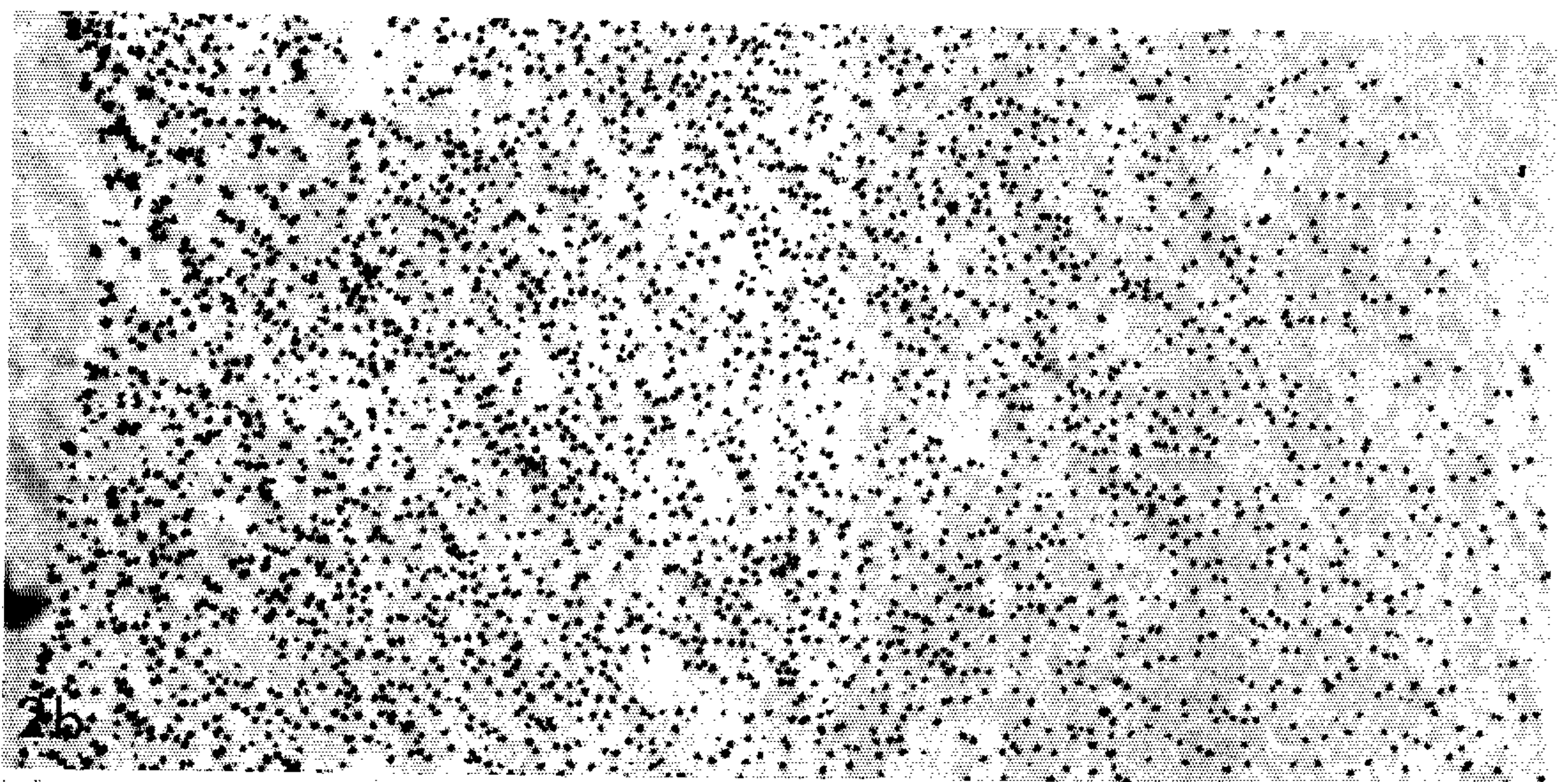
2 *c* : Couchage d'une émulsion diluée et purifiée selon la technique décrite ici. Même technique de fixation et d'inclusion. (G × 30 000.)

Fig. 3. — Coupe d'une cellule de rein de singe en culture. Thymidine tritiée. Tétroxyde d'osmium. Méthacrylate. Grains d'argent réduit localisés sur les masses chromatiniennes du noyau. (Chr, chromatine; N, noyau). Exposition : 3 semaines. Développement : D 19. (G × 40 000.)

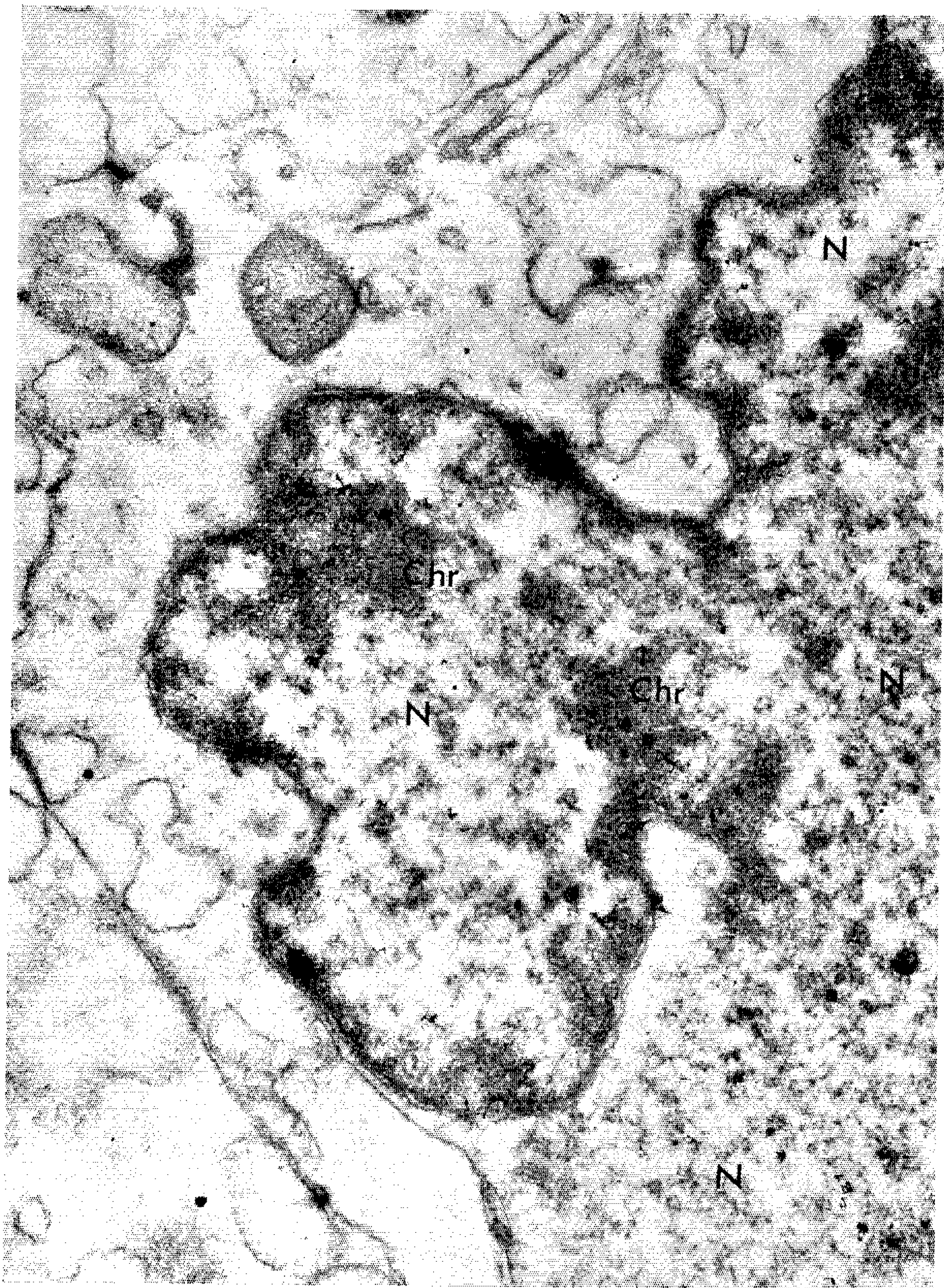

1a


1b


2a


2b


2c


N
Chr.
N
Chr
N
N

3. *Le couchage.* — En l'absence de données expérimentales précises sur la sensibilité de ces émulsions et vu les difficultés techniques, nous utilisons cette émulsion en couche pluristratifiée.

La séparation conduite comme nous venons de l'indiquer provoque une très forte dilution de l'émulsion. La concentration et le couchage sont effectués par centrifugation.

Cette technique a été appliquée avec succès dans d'autres domaines ([3]) et a été expérimentée dans l'autoradiographie au microscope électronique. Ces essais ont été pratiqués sur treillis [([4]), ([5])], ce qui présente les mêmes inconvénients que pour une technique cytologique de routine ([6]); d'autre part seules des émulsions à haute teneur en halogénure d'argent ont été utilisées ce qui diminue l'intérêt de cette manipulation par ailleurs délicate.

Dans nos essais la centrifugation est conduite sur des lentilles plan-cylindriques divergentes dont le rayon de courbure correspond à la distance de centrifugation et qui sont recouvertes d'une membrane transparente aux électrons portant la préparation. Puis la couche sensible est gélifiée et le surnageant décanté avec précaution.

Nous avons été grandement guidés dans ce travail par une technique particulière de contrôle du couchage (*fig.* 2*a*, 2*b* et 2*c*) : les membranes sont décollées, fixées au formol et incluses dans un plastique hydrosoluble (glycol-méthacrylate) ([7]). Cette technique quoiqu'elle ne soit pas exempte d'artefacts a l'intérêt de montrer la structure de la couche sensible; c'est elle qui nous a apporté les renseignements les plus intéressants dans l'utilisation de la technique sur lames ([6]).

Nous devons préciser que, jusqu'à maintenant, nous n'avons pas pu précipiter la totalité des grains et ceci implique deux conclusions :

1° La séparation se poursuit au cours du couchage.

2° Des progrès demeurent à faire de telle sorte qu'on puisse utiliser les grains les plus fins et assurer une meilleure reproductibilité.

En conclusion deux faits nous semblent intéressants : d'une part notre méthode de purification et de couchage permet d'utiliser seulement les grains les plus fins d'une émulsion à courbe de répartition granulométrique très étalée, d'autre part le fait que des émulsions à grains extrêmement fins sont sensibles aux électrons du tritium. Ceci semble ouvrir des perspectives nouvelles en biologie d'autant plus qu'à notre avis ces émulsions sont moins faites pour la cytologie classique sur coupes ultrafines (*fig.* 3) que pour une véritable autoradiographie moléculaire.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) L. G. Caro, *J. Biophysic. Biochem. Cytol.*, 10, 1961, p. 37.

([2]) L. Bachmann et M. M. Salpeter, *Die Naturwissenschaften*, 10, 1964, p. 238.

([3]) R. Audran, *Intern. Konfer. für Wissenschafte. Photographie*, Cologne, 1956, A 3-21, p. 279 (éd. O. Helwich).

([4]) J. K. KOEHLER, K. MUHLETHALER et A. FREY-WYSSLING, *J. Cell Biol.*, 16, 1963, p. 73.
([5]) G. F. DOHLMAN, A. B. MAUNBACH, L. HAMMARSTROM et L. E. APPELGREN, *J. Ultrastruct. Res.*, 10, 1964, p. 293.
([6]) P. GRANBOULAN, *A Symposium of Intern. Soc. Cell Biol.* (*The use of autoradiography in Investigating Protein Synthesis*), Montréal, 1964 (sous presse).
([7]) E. H. LEDUC et W. BERNHARD, *Symp. Intern. Soc. Cell Biol.*, in *Interpretation of Ultrastructure*, 1, 1962, p. 21.

(*Institut de Recherches sur le Cancer,*
Laboratoire de Microscopie électronique, B. P. 8, *Villejuif, Seine*
et *Laboratoire de Recherches Kodak-Pathé,*
26, *rue du Petit-Parc, Vincennes, Seine.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Systèmes polyphasés passifs à conservation de symétrie lors du passage aux composantes symétriques.* Note (*) de MM. **Edmond Gudefin** et **Roger Dunstetter**, transmise par M. Louis Néel.

Définition et intérêt des systèmes passifs à conservation de symétrie dans le passage aux composantes symétriques. Détermination dans le cas général et application aux cas $q = 2, 3, 4, 6$.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)], nous avons vu qu'il est possible de déterminer, pour toute valeur de q, des systèmes q-phasés invariants par rapport aux composantes symétriques et associés à deux types de matrices symétriques ou antisymétriques. On peut représenter les matrices symétriques par des « réseaux (R, L, C) » (c'est-à-dire constitués par un assemblage de résistances, d'inductances et de capacités).

Or, en général, puisque M_q est unitaire (3), la transformation remplace un réseau (R, L, C) par un réseau à matrice-admittance non symétrique, qui utilise des déphaseurs (régulateurs d'induction).

On peut donc chercher à savoir quels sont ceux des réseaux (R, L, C) auxquels le passage aux composantes symétriques substitue un nouveau réseau (R, L, C). L'ensemble de ces systèmes q-phasés « à conservation de symétrie » (de la matrice admittance) contient l'ensemble des systèmes q-phasés (R, L, C) invariants.

Ces systèmes satisfont, en outre, aux propriétés suivantes :

1° *Réciprocité.* — Si — et seulement si — une matrice symétrique Y_q est transformée par M_q en une matrice Y'_q également symétrique, Y_q est réciproquement la transformée de Y_q par action de M_q. Il existe entre les systèmes (R, L, C) associés à $Y_q(P)$ et à $Y'_q(P')$ la correspondance

$$P \underset{(\text{par } M_q)}{\rightleftharpoons} P'.$$

2° Si — et seulement si — une matrice complexe et symétrique Y_q est transformée par M_q en une matrice Y'_q également symétrique, les parties réelle et imaginaire de Y_q sont transformées par M_q en matrices symétriques réelle et imaginaire.

Détermination. — La détermination des systèmes à conservation de symétrie revient à celle de leurs matrices admittances, c'est-à-dire à la recherche d'une base de l'espace vectoriel des matrices S_q, réelles, symétriques, et à symétrie conservée par M_q.

Désignons alors par $E'_q(k, l)$ la matrice associée par M_q à la matrice $E_q(k, l)$, d'élément 1 au point (k, l) et 0 ailleurs.

Les relations qui existent entre les éléments de $M_q = A_q + jB_q$:

$$(1) \quad \begin{cases} (M_q)_{u,v} = (M_q)_{v,u} = (M_q)_{q+2-u,q+2-v} = (A_q)_{uv} + j(B_q)_{uv} \\ (M_q^{-1})_{u,v} = (M_q)_{q+2-u,v} = (M_q)_{u,q+2-v} = (A_q)_{uv} - j(B_q)_{uv} \end{cases}$$

conduisent à

$$(2)\qquad [E'_q(k, l)]_{ij} = [E'_q(l, k)]^*_{ji} = [E'_q(q+2-k, q+2-l)]^*_{ij} = [E'_q(q+2-l, q+2-k)]_{ji}.$$

En tenant compte des relations (1) et (2), on obtient une base dont les éléments $S_q(k, l)$ sont formés des combinaisons ci-dessous :

(*a*) k, l quelconques :

$$S_q(k, l) = E_q(k, l) + E_q(l, k) + E_q(q+2-k, q+2-l) + E_q(q+2-l, q+2-k),$$

$$[S'_q(k, l)]_{ij} = 2[(A_q)_{ik}(A_q)_{lj} + (A_q)_{il}(A_q)_{kj} + (B_q)_{ik}(B_q)_{lj} + (B_q)_{il}(B_q)_{kj}];$$

(*b*) $l = k$, $k > 1$:

$$S_q(k, k) = E_q(k, k) + E_q(q+2-k, q+2-l),$$

$$[S'_q(k, k)]_{ij} = 2[(A_q)_{ik}(A_q)_{jk} + (B_q)_{ik}(B_q)_{jk}];$$

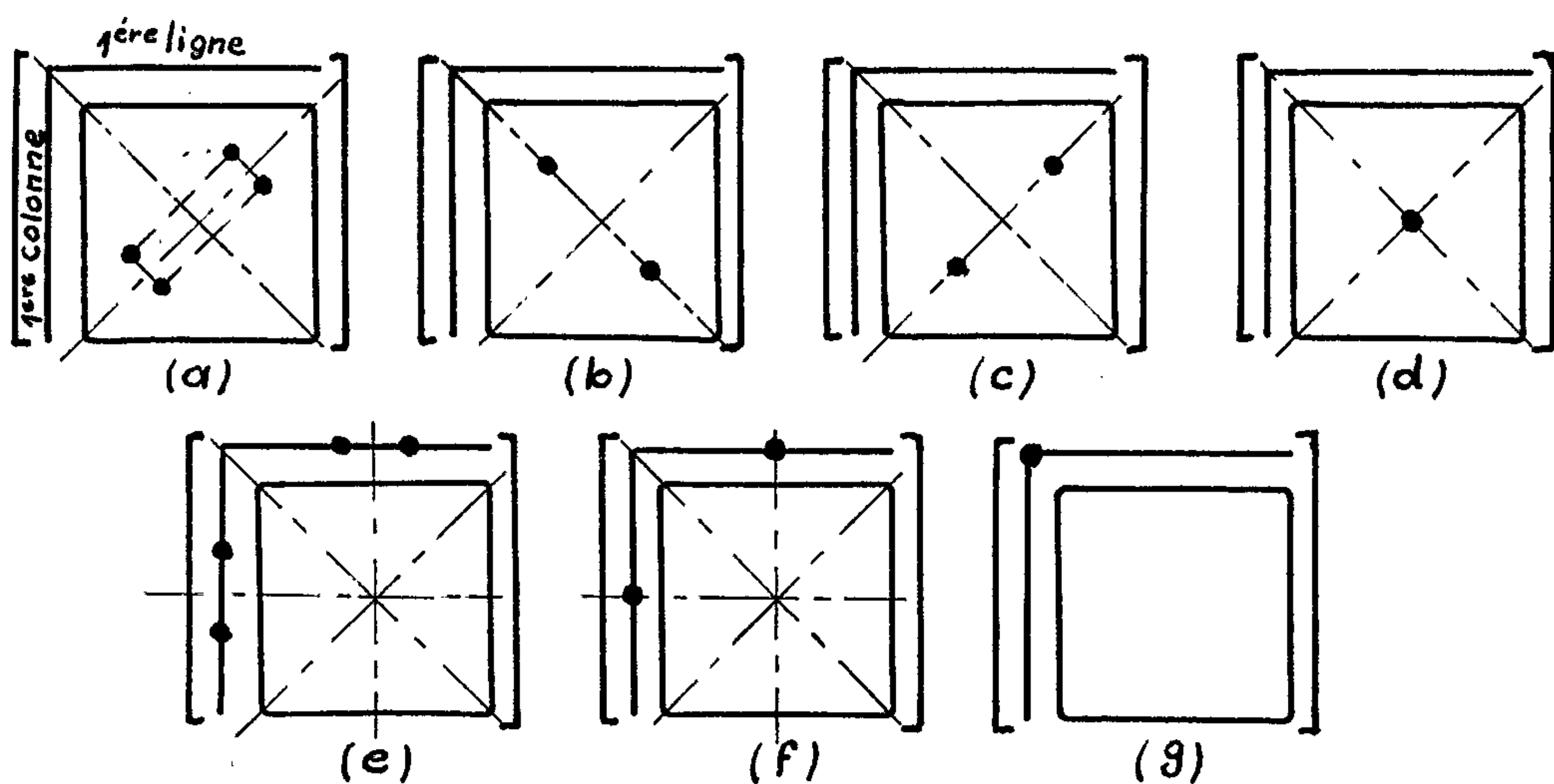


Fig. 1.
Les axes de symétrie sont ceux de la sous-matrice formée par exclusion de la première ligne et de la première colonne.

(*c*) $l = q + 2 - k$, $k > 1$:

$$S_q(k, q+2-k) = E_q(k, q+2-k) + E_q(q+2-k, k),$$

$$[S'_q(k, q+2-k)]_{ij} = 2[(A_q)_{ik}(A_q)_{jk} - (B_q)_{ik}(B_q)_{jk}];$$

(*d*) Si $q = 2q + 2$ et $k = l = p + 2$:

$$S_q(p+2, p+2) = E_q(p+2, p+2),$$

$$[S'_q(p+2, p+2)]_{ij} = \frac{1}{q}(-1)^{(i-j)};$$

(*e*) k ou $l = 1$:

$$S_q(k, 1) = E_q(k, 1) + E_q(1, k) + E_q(q+2-k, 1) + E_q(1, q+2-k),$$

$$[S'_q(k, 1)]_{ij} = \frac{2}{\sqrt{q}}[(A_q)_{ik} + (A_q)_{jk}];$$

(*f*) Si $q = 2p + 2$ et $k = p + 2$, $l = 1$:

$$S_q(p+2, 1) = E_q(p+2, 1) + E_q(1, p+2),$$
$$[S'_q(p+2, 1)]_{ij} = \frac{1}{q}[(-1)^{(i-1)} + (-1)^{(j-1)}];$$

(*g*) $k = l = 1$:

$$S_q(1, 1) = E_q(1, 1),$$
$$[S'_q(1, 1)]_{ij} = \frac{1}{q}.$$

Pour les matrices représentatives des combinaisons $S_q(k, l)$, voir la figure 1.

La dimension de l'espace des matrices S_q est de

$$p^2 + 2p + 1 \quad \text{si } q = 2p + 1; \qquad p^2 + 3p + 3 \quad \text{si} \quad q = 2p + 2.$$

Pour $q = 2$, 3, 4, 6, le réseau le plus général à conservation de symétrie fait ainsi intervenir 3, 4, 7, 13 paramètres admittances, contre respecti-

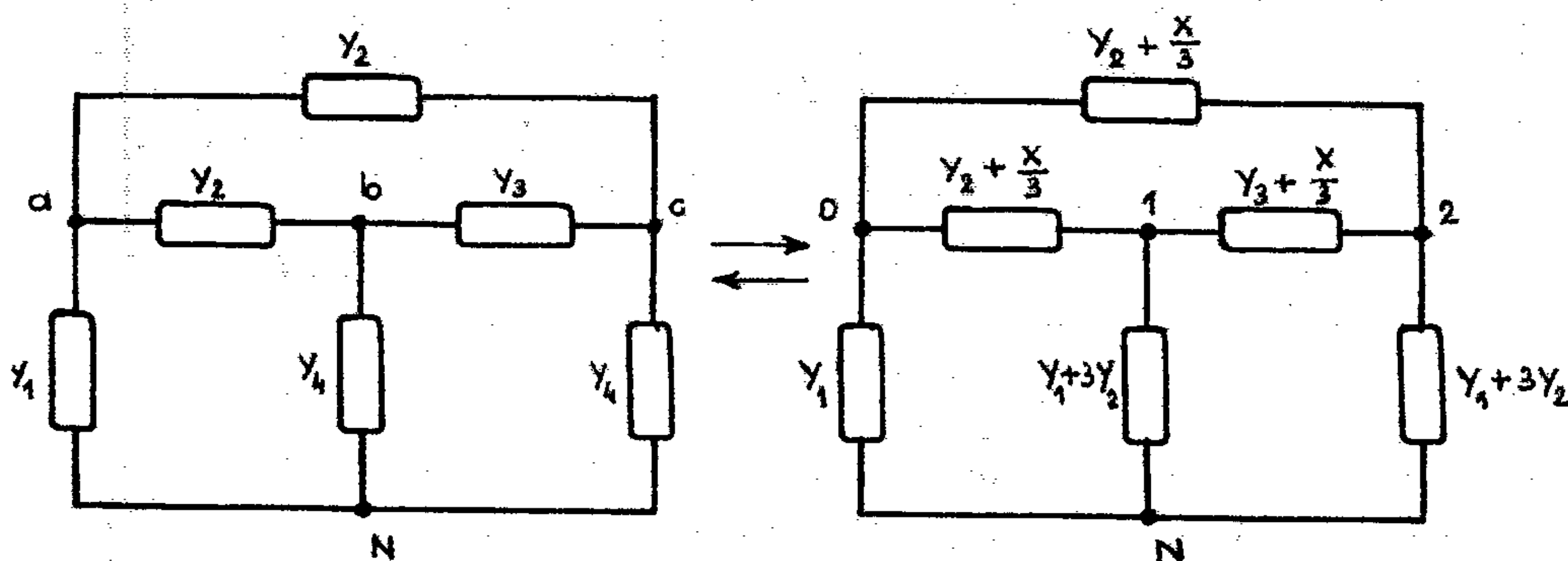


Fig. 2.

vement 2, 3, 5, 8 pour le réseau invariant et 3, 6, 10, 21 pour un réseau (R, L, C) quelconque.

— $q = 3$: Les correspondances matricielles précédentes peuvent s'écrire

$$\begin{pmatrix} \lambda & \chi & \chi \\ \chi & \mu & \nu \\ \chi & \nu & \mu \end{pmatrix} = \frac{\lambda}{3}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\mu}{3}\begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$
$$+ \frac{\nu}{3}\begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \\ -1 & 2 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\chi}{3}\begin{pmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & -2 & -2 \\ 1 & -2 & -2 \end{pmatrix}.$$

En partant de la base constituée en complétant les matrices associées au réseau triphasé invariant [1] :

$$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 4 & \\ -1 & & 4 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & -1 \\ & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix},$$

on constate que le réseau triphasé à conservation de symétrie le plus général ne diffère du réseau invariant que par la substitution d'une admittance (Y_4) aux admittances ($Y_1 + 3Y_2$) des branches bN et cN.

Entre ce réseau et son transformé, on a la correspondance (*fig.* 2) : avec $X = Y_4 - (Y_1 + 3Y_2)$.

— $q = 4$ *et* $q = 6$: Les systèmes q-phasés à conservation de symétrie sont, pour ces valeurs, ceux de la figure 3.

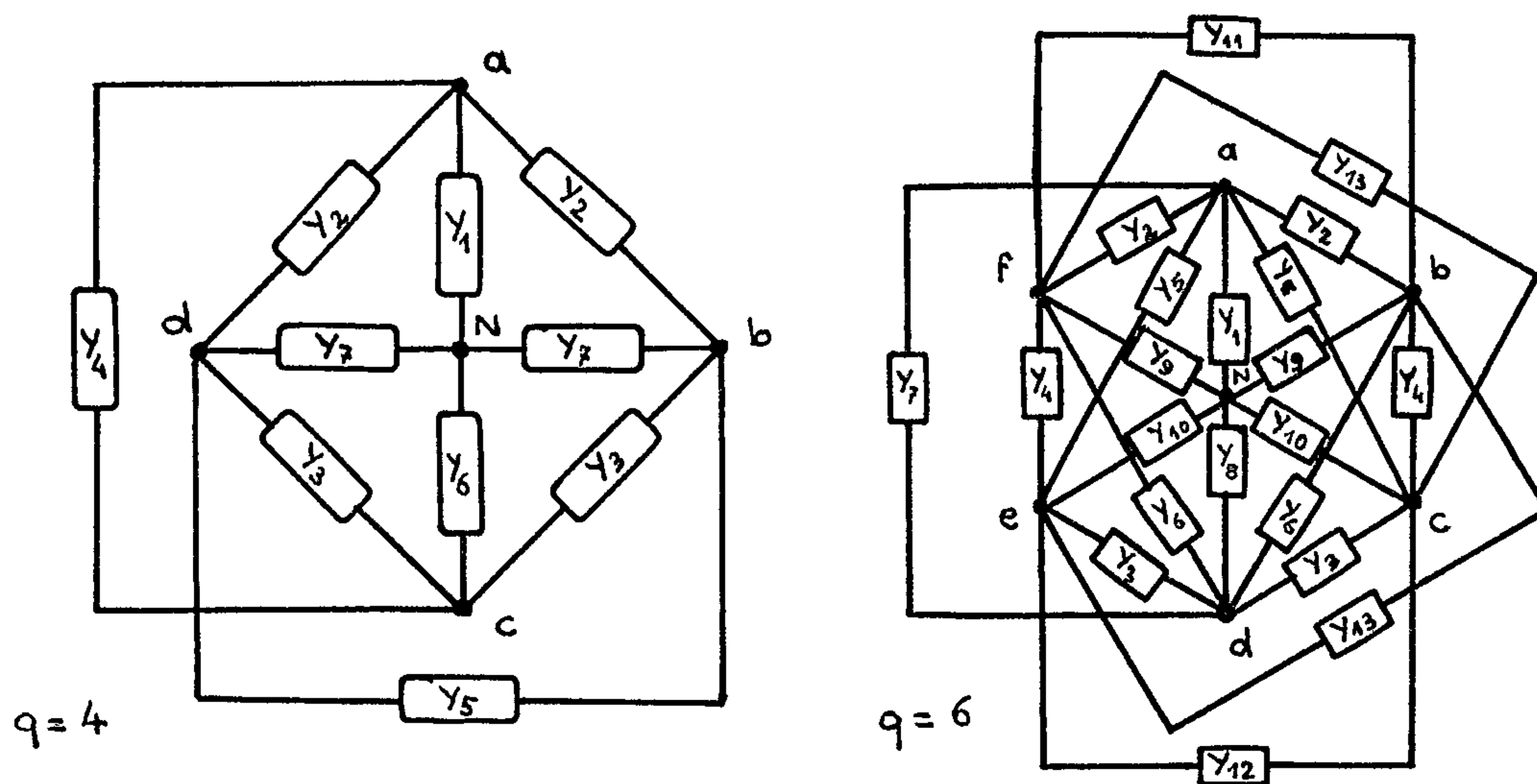


Fig. 3.

L'intérêt d'une transformation telle que (3) apparaît quand on veut introduire des circuits images sans déphaseurs dans les problèmes de courts-circuits.

C'est ainsi que l'étude des courts-circuits d'une ligne de transmission triphasée se fait à partir des matrices suivantes (et de leurs transformées) :

$$\begin{pmatrix} 1 & & \\ & 0 & \\ & & 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & -1 \\ & -1 & 1 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 0 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}.$$

Nous examinerons cet aspect particulier de l'emploi des matrices à conservation de symétrie dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) R. Dunstetter et E. Gudefin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3250.

(2) R. Dunstetter, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3652.

(3) Ku, *Trans. Amer. Inst. Electr. Eng.*, 70, part. 1, 1951, p. 943-957.

(*Laboratoire d'Électrotechnique de l'E.N.S.E.M.*
2, *rue de la Citadelle, Nancy.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure fine des spectres de transition électronique de groupements chromophores. Bande d'absorption ultraviolette du carbonyle à* 290 mμ [1]. Note [*] de M. **Henri-Pierre Gervais**, présentée par M. Alfred Kastler.

Le spectre d'absorption ultraviolette du groupement carbonyle à 290 mμ présente une structure fine correspondant à une progression vibrationnelle dans l'état excité. L'étude de ce phénomène permet d'évaluer quantitativement les intensités des diverses bandes.

La transition électronique $n \rightarrow \pi^\star$ du carbonyle à 290 mμ, interdite par les règles de sélection du dipôle électrique, comme correspondant au type $A_1 \rightarrow A_2$ dans le groupe de symétrie locale C_{2v}, est traitée comme provenant de l'intervention de la vibration de torsion « hors-du-plan » $\nu_6(b_2)$, qui mélange le niveau excité $n\pi^\star$ avec le niveau $n\sigma^\star$ [2]; la transition $n \rightarrow \sigma^\star$, d'énergie plus élevée, est permise, avec un moment de transition dirigé suivant l'axe y. Le spectre expérimental a pour origine le niveau $1 \times \nu_6(b_2)$ de l'état excité; il s'y superpose une progression correspondant à la vibration d'élongation totalement symétrique $\nu_1(a_1)$, qui forme la base de la structure fine observée.

On écrit d'abord que l'hamiltonien total est $H = H_0 + V$, H_0 hamiltonien du carbonyle nu, V potentiel perturbateur issu des groupements substituants.

On construit ensuite, à partir des orbitales moléculaires :

σ, orbitale liante σ du carbonyle;

$\sigma^\star$, orbitale antiliante associée;

n, orbitale non liante centrée sur O;

π, orbitale liante π du carbonyle;

$\pi^\star$, orbitale antiliante associée, un jeu de 9 fonctions :

ψ_i : ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_6 de représentation A_1 dans le groupe C_{2v}, correspondant à la configuration $(\sigma)^2(\pi)^2(n)^2$;

ψ_4, ψ_5, de représentation A_2, correspondant à la configuration $(\sigma)^2(\pi)^2(\pi^\star)(n)$;

ψ_7, ψ_8, ψ_9, de représentation B_1, correspondant à la configuration $(\sigma)^2(\sigma^\star)(\pi^2)(n)$.

Le potentiel V mélange ensuite les fonctions ψ_i de même représentation, pour donner les fonctions d'équilibre Ψ_i^0 non perturbées par les vibrations ν_1 et ν_6. Puis on écrit que la vibration $\nu_1(a_1)$ mélange Ψ_4^0 avec Ψ_5^0, Ψ_7^0, avec Ψ_8^0 et Ψ_9^0 respectivement, donnant un premier jeu de fonctions perturbées Ψ_i^1. Enfin, la vibration $\nu_6(b_2)$ mélange Ψ_4^1 avec Ψ_7^1, Ψ_8^1 et Ψ_9^1.

On conviendra, puisqu'il s'agit d'un calcul de perturbation de premier ordre, de ne conserver, dans l'expression des coefficients du développement des fonctions perturbées par rapport aux fonctions initiales Ψ_i^0, que les

termes du premier degré par rapport aux termes de perturbation $(\psi_i | V | \psi_j)$ d'une part, $(\psi_i | H'^{A_1}_{CO} | \psi_j)$ et $(\psi_i | H'^{B_2}_{CO} | \psi_j)$ d'autre part. Dans ces expressions, $H'^{A_1}_{CO}$ et $H'^{B_2}_{CO}$ sont les variations $\vec{s}_a \underset{s_a=0}{\vec{\nabla}} H_0$ de l'hamiltonien nu H_0 autour de la configuration d'équilibre, sous l'influence des vibrations $\nu_6(b_2)$ et $\nu_1(a_1)$.

L'expression finale des fonctions et du moment de transition de dipôle électrique est fort complexe; elle se simplifie notablement si l'on y isole une partie constante de molécule en molécule, et correspondant à un carbonyle hypothétiquement nu. Nous conviendrons de poser :

$p_{0l} = (\Phi^{A_1}_0 | \Phi^{A_1}_l)$, intégrale de Condon pour la vibration a_1;

$A^l_{ij} = [\Phi^{A_1}_0 | (\psi_i | H'^{A_1}_{CO} | \psi_j) | \Phi^{A_1}_l]$, intégrale vibronique pour la vibration a_1;

$B_{kn} = [\Phi^{B_2}_0 | (\psi_k | H'^{B_2}_{CO} | \psi_n) | \Phi^{B_2}_1]$, intégrale vibronique pour la vibration b_2;

a^{1l}_{00}, carré du moment de transition pour une bande de structure fine du carbonyle hypothétiquement nu.

On trouve alors, pour une cétone quelconque :

$$\begin{aligned} S_{00\to 1l} = a^{1l}_{00} &+ 2b_{45}\sqrt{a^{1l}_{00}}\, p_{0l}(\psi_4 | V | \psi_5) + 2b_{12}\sqrt{a^{1l}_{00}}\, p_{0l}(\psi_1 | V | \psi_2) \\ &+ 2b_{13}\sqrt{a^{1l}_{00}}\, p_{0l}(\psi_1 | V | \psi_3) \\ &+ 2b_{16}\sqrt{a^{1l}_{00}}\, p_{0l}(\psi_1 | V | \psi_6). \end{aligned}$$

Les b_{ij} sont des constantes évaluables à partir des fonctions d'ondes utilisées ou expérimentalement. La notation $00 \to 1\, l$ indique que la transition se fait du niveau vibrationnel 0, 0 de l'état fondamental vers le niveau $1 \times \nu_6(b_1)$, $l \times \nu_1(a_1)$ respectivement de l'état excité.

Dans cette expression, le fait que l'intégrale de Condon p_{0l} n'intervienne que par sa première puissance provient de ce qu'on s'est borné à un développement limité de premier ordre; il montre bien l'insuffisance des expressions originales (3) de la force de transition, qui écrivaient celle-ci comme simplement proportionnelle à p^2_{0l}.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) H. P. GERVAIS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2987.

(2) J. A. POPLE et J. W. SIDMAN, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1270; J. W. SIDMAN, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 429.

(3) P. A. FRASER et W. R. JARMAIN, *Proc. Phys. Soc.*, A 66, 1953, p. 1145.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Relaxation hyperfine du césium par collisions d'échange avec du rubidium.* Note (*) de

Mme **Françoise Grossetête**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'étude expérimentale de la relaxation hyperfine du césium en présence de rubidium vérifie les résultats théoriques publiés par ailleurs. Les sections efficaces d'échange ^{85}Rb-Cs et ^{87}Rb-Cs sont mesurées et trouvées égales.

Dans une Note précédente (1), nous avons présenté quelques vérifications de la théorie (2) de la relaxation par échange de spin entre deux alcalins. Les expériences portaient sur le couple de métaux Rb-Cs et l'on étudiait la *relaxation de la polarisation électronique longitudinale* $\langle s^0 \rangle_{\text{Rb}}$ du rubidium (produite par pompage optique en lumière *circulaire*) sous l'effet des collisions Rb-Cs.

La théorie indique que cette observable relaxe avec deux constantes de temps T_e et T_n inversement proportionnelles à la pression de Cs, p_{Cs} et liées entre elles par la relation

$$\frac{1}{T_e} = \frac{2\left(I + \frac{1}{2}\right)^2}{T_n}. \qquad (1)$$

L'expérience confirme qu'il en est bien ainsi pour les deux isotopes ^{85}Rb et ^{87}Rb de spins nucléaires $I = 5/2$ et $3/2$. Le but de la présente Note est de montrer que les conclusions théoriques relatives à la *relaxation hyperfine longitudinale* sont, elles aussi, bien vérifiées.

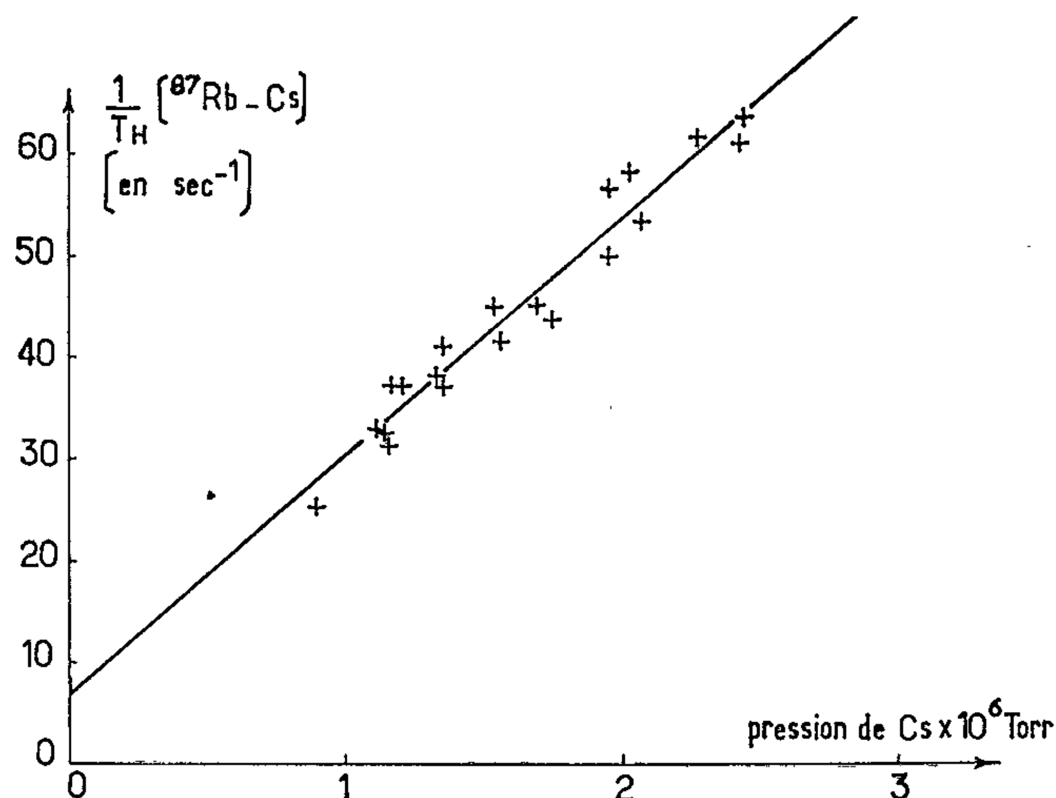
Il est montré, dans la référence (2), que lorsque les polarisations électroniques longitudinales de Rb et de Cs $\langle s^0 \rangle_{\text{Rb}}$ et $\langle s^0 \rangle_{\text{Cs}}$ sont *nulles*, l'observable $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle_{\text{Rb}}$ varie *exponentiellement* suivant l'équation

$$\frac{d\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle_{\text{Rb}}}{dt} = -\left(\frac{1}{T_{\text{II}}} + \frac{1}{T'_{\text{II}}}\right)\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle_{\text{Rb}}. \qquad (2)$$

On sait (3), que l'observable $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle$ est proportionnelle à $(M - M_0)$, M étant la population d'un niveau hyperfin et M_0, la valeur de M à l'équilibre thermique. Les conditions dans lesquelles on doit se placer pour vérifier la formule (2) sont donc faciles à réaliser : on effectue le pompage sur Rb avec une seule composante hyperfine des raies D (pompage hyperfin), la lumière *n'étant pas polarisée.* On opère en champ faible et l'on produit les séquences de relaxation dans le noir (4) qu'on mesure sur « l'intensité transmise ».

Deux facteurs interviennent pour déterminer le temps de relaxation longitudinal hyperfin :

$1/T'_{\rm H}$ est la probabilité de relaxation hyperfine longitudinale du rubidium due aux collisions d'échange Rb-Rb; *elle est proportionnelle au nombre d'atomes de rubidium* par centimètre cube. Dans une cellule ne contenant que du rubidium (isotope séparé ou rubidium naturel), elle se détermine facilement par la méthode ci-dessus ([3]). On en déduit sa valeur dans une cellule contenant un mélange Rb-Cs en déterminant le rapport des tensions de vapeur du rubidium dans les deux cellules (ceci se fait facilement par des mesures d'absorption optiques) ([5]).



$1/T_{\rm H}$, par contre, est la probabilité de relaxation hyperfine longitudinale du rubidium due aux collisions d'échange Rb-Cs; *elle est proportionnelle au nombre d'atomes de césium* par centimètre cube. Elle s'obtient en soustrayant de l'inverse du temps de relaxation mesuré (sur le mélange Rb-Cs) la valeur de $1/T'_{\rm H}$ déterminée comme il est dit plus haut.

La théorie montre en outre que $T_{\rm H} = T_e$.

L'expérience confirme que les trois caractéristiques que nous venons de rappeler sont effectivement vérifiées.

a. On trouve que, dans tous les cas étudiés ($\langle s^0 \rangle_{\rm Rb} = \langle s^0 \rangle_{\rm Cs} = 0$), la relaxation de $\langle \vec{S}.\vec{I} \rangle_{\rm Rb}$ est *exponentielle*.

b. Pour déterminer $T'_{\rm H}$, nous avons systématiquement comparé l'absorption optique de D_1 (7 947 Å) par les cellules étudiées et par une cellule fortement contaminée dans laquelle la tension de vapeur de rubidium était la tension de vapeur saturante (un dépôt de rubidium métallique était visible sur la surface interne de cette cellule). Nous avons fait des mesures analogues pour le césium en utilisant la raie 8 943 Å.

Les cellules utilisées dans les mesures de relaxation ne contiennent pas de gaz tampon; elles sont recouvertes d'un enduit de paraffine deutérée qui permet d'obtenir des taux d'orientation très appréciables si l'enduit

n'est pas contaminé par un dépôt de métal alcalin. Ce dernier est contenu dans un réservoir relié par un capillaire à la cellule. L'expérience montre que les enduits absorbent lentement l'alcalin. Comme la vitesse d'effusion à travers le capillaire n'est pas très grande, la pression dans la cellule est toujours inférieure à la tension de vapeur saturante : leur rapport x est inférieur à 1.

Dans le cas du mélange Rb-Cs, la composition de la phase vapeur du mélange reflète en outre la composition de la phase solide. On la fait varier en changeant les masses relatives des deux alcalins en présence.

Nous donnons à titre d'exemple les valeurs de x_{R}, x_{Cs} pour diverses cellules étudiées

	Cellule.				
	^{87}Rb pur.	^{85}Rb pur.	^{87}Rb-Cs.	^{85}Rb-Cs (n° 1).	^{85}Rb-Cs (n° 2).
x_{Rb}	0,87	0,92	0,18	0,48	0,17
x_{Cs}	0	0	0,74	0,40	–

Ces résultats nous ont permis de déterminer T'_{H} (d'où T_{H}) à diverses températures. On trouve bien alors que $1/T_{H}$ est une *fonction linéaire de la pression* p_{Cs} du césium (*fig.* 1) [en pression nulle, il reste la relaxation hyperfine due aux collisions sur la paroi : nous ne l'avons pas fait figurer dans l'équation (2)].

On peut comparer la pente de la droite obtenue à celle des droites représentant les variations de $1/T_e$ et $2(I+1/2)^2/T_n$ en fonction de p_{Cs}. Nous avons trouvé, pour le rapport de ces pentes, des valeurs respectivement égales à 0,93 et 0,87 pour la cellule ^{87}Rb-Cs; 1,02 et 0,78 pour la cellule ^{85}Rb-Cs n° 1 et 1,22 et 1,11 pour la cellule ^{85}Rb-Cs n° 2 (la valeur théorique de ces rapports est 1). A la précision des mesures on trouve donc $T_e = T_H$. On peut déduire de ces mesures la section efficace d'échange $\pi\sigma^2$ dans la collision Rb-Cs ([6]).

$$\frac{1}{T_e} = 2\pi\sigma^2 n_{Cs}\sqrt{\frac{2RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)},$$

n_{Cs} étant le nombre d'atomes de Cs, M_1 et M_2 les masses atomiques de Cs et Rb.

Prenant pour T_e la valeur moyenne de $1/T_H$, $1/T_e$ et $2(I+1/2)^2/T_n$ et pour n_{Cs} celle déduite des mesures de Taylor et Langmuir ([7]) (p_{Cs} en torr),

$$T < 302°K, \qquad \log_{10} p_{Cs} = 10{,}5460 - 1{,}00 \log_{10} T - \frac{4150}{T},$$

$$T > 302°K, \qquad \log_{10} p_{Cs} = 11{,}0531 - 1{,}35 \log_{10} T - \frac{4041}{T}.$$

On trouve

$$\pi\sigma^2 = 2{,}1\ 10^{-14}\,cm^2.$$

A la précision des mesures (20 %) les sections efficaces d'échange de spin ^{85}Rb-Cs et ^{87}Rb-Cs sont égales, comme nous nous y attendions [2].

La dispersion des tensions de vapeur du césium données par divers auteurs étant assez faible, en particulier bien plus faible que pour le rubidium, on peut espérer que l'incertitude sur la valeur absolue de $\pi\sigma^2$ qui résulte de l'imprécision attachée à la valeur de n_{Cs} n'est pas trop grande.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) F. GROSSETÊTE, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 383.
(2) F. GROSSETÊTE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3668.
(3) M. A. BOUCHIAT et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2825.
(4) W. FRANZEN, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 850.
(5) M. A. BOUCHIAT, *Thèse*, Paris, 1964 (sous presse).
(6) MITCHELL et ZEMANSKY, *Excited atoms and resonance radiation*, Cambridge University Press, 1961, p. 154.
(7) J. B. TAYLOR et I. LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 753.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

OPTIQUE QUANTIQUE. — *Phonons ou photons stimulés.* Note (*) de MM. **Georges Bret**, **François Gires** et **Guy Mayer**, transmise par M. Maurice Ponte.

De nouveaux résultats expérimentaux obligent à reconsidérer le rôle des phonons dans le fonctionnement des « lasers Raman ».

Du temps où les lasers à rubis étaient déclenchés par des cellules de Kerr au nitrobenzène placées dans la cavité optique, Woodbury ([1]) remarqua dans le faisceau la présence d'une forte intensité lumineuse aux longueurs d'onde des premières raies Raman Stokes du nitrobenzène. Le même phénomène fut observé avec d'autres liquides placés dans la cavité.

Hellwarth ([2]) proposa de ces effets une explication fondée sur la stimulation de l'effet Raman prévue par une théorie très générale d'Ehrenfest et Einstein ([3]). Dans cette hypothèse, le nombre n_R de photons Raman créés sur un mode de la cavité, par unité de temps est égal à

$$\frac{dn_R}{dt} = I_L \sigma_{LR} \lambda_R^2 c_R (1 + n_R), \tag{1}$$

où I_L est l'intensité du faisceau laser incident en nombre de photons.cm^{-2}.s^{-1}, σ_{LR} est la section efficace d'interaction Raman normale (« spontanée ») du liquide ainsi éclairé par unités de volume, d'angle solide et de fréquence et c_R est la vitesse de la lumière, λ_R sa longueur d'onde. Si les pertes de la cavité optique sont telles que les photons du mode considéré y persistent en moyenne pendant une durée τ, leur nombre sera régi par l'équation

$$\frac{dn_R}{dt} = I_L \sigma_{LR} \lambda_R^2 c + n_R \left(I_L \sigma_{LR} \lambda_R^2 c - \frac{1}{\tau} \right). \tag{2}$$

Le premier terme du membre de droite décrit l'effet Raman normal. Si le deuxième terme est positif, on doit assister à une construction exponentielle de l'onde Raman tant que l'émission excitatrice I_L est telle que

$$I_L > I_L^s = \frac{1}{\tau \sigma_{LR} \lambda_R^2 c_R}. \tag{A}$$

Si l'on s'intéresse maintenant a un faisceau progressif et non plus à des ondes stationnant dans une cavité, on peut encore par la méthode de von Laue ([4]) définir un nombre de modes de ce faisceau proportionnel à $l \Delta\nu$ où l est sa longueur et $\Delta\nu$ sa largeur spectrale; τ sera alors de l'ordre de l/c.

On peut mesurer σ_{LR} par des mesures photométriques d'effet Raman normal ou mesurer directement $I_L \sigma_{LR} \lambda_R^2$ dans une expérience d'ampli-

fication. Pour $I_L = 7.10^{25}$ cm^{-2}.s^{-1} soit 20 MW/cm^2, les mesures de McClung et Weiner ([5]) sur le nitrobenzène permettent de calculer

$$I_L \sigma_{LR} \lambda_R^2 = 5.10^{-2}\ \text{cm}^{-1}.$$

Nos mesures d'amplification ([6]) donnent

$$I_L \sigma_{LR} \lambda_R^2 = 4.10^{-2}\ \text{cm}^{-1}.$$

C H. Townes ([7]) et N. Blœmbergen ([8]) ont donné de ce coefficient d'amplification une interprétation classique. Le transfert d'énergie de l'onde L vers l'onde R se fait par l'intermédiaire de vibrations moléculaires résonant à la fréquence $\omega_L - \omega_R$ dont l'amplitude ξ agit sur la polarisabilité α. Des mesures citées, on peut tirer $(\partial\alpha/\partial\xi) \simeq 10^{-15} \simeq (\alpha/\xi_0)$, où ξ_0 est une distance internucléaire typique.

Il nous paraît impossible pour de nombreuses raisons d'expériences d'expliquer le fonctionnement des « lasers Raman » uniquement par l'équation (2) *dans le cas où les faisceaux laser primaire et Raman sont parallèles,* I_L *étant supérieur ou de l'ordre de* 10 MW.cm^{-2}.

1° Les gains mesurés sont trop faibles pour justifier la construction d'oscillations aussi puissantes pendant la durée de l'impulsion du laser à rubis.

2° Dans l'hypothèse d'une oscillation optique qui se construit tant que $I_L > I_L^s$ [éq. (A)], le maximum I_R de l'intensité Raman devrait avoir lieu après le maximum de I_L. Les expériences montrent des maximums simultanés à 2.10^{-9} s près.

3° L'emploi dans la cavité de miroirs ayant un fort pouvoir réflecteur en Raman devrait, toutes choses égales par ailleurs et notamment le pouvoir réflecteur de ces miroirs pour le rouge du laser primaire, faciliter la construction de l'onde Raman. Des expériences sur le nitrobenzène avec $I_L \simeq 10$ MW.cm^{-2} montrent qu'il n'en est rien.

4° Les récentes expériences de G. Bret ([9]) montrent, qu'à longueurs de cuve et à intensités I_L égales, on obtient dans la direction du faisceau primaire autant de lumière Raman que le liquide soit placé à l'intérieur ou à l'extérieur de la cavité optique.

Si au contraire [([10]), ([11])] on cherche à obtenir l'effet Raman sur une cavité optique secondaire faisant un angle non nul avec la cavité du rubis, on n'obtient que des oscillations faibles qui sont peut-être elles, expliquées par l'équation (2).

Terhune ([12]) a le premier observé une intense émission Stokes en concentrant dans diverses substances le faisceau d'un laser à rubis à l'extérieur de la cavité. Comme dans nos expériences en faisceau « parallèle », cette émission n'a lieu que dans la direction de propagation du faisceau incident.

Si le gain par unité de longueur de l'onde Raman est proportionnel à l'intensité de lumière I_L incidente, on doit s'attendre à des effets

comparables en lumière convergente et en lumière « parallèle » (théorème de Thalès) à condition d'utiliser dans ce dernier cas une cuve de longueur $l \simeq r/\alpha$, (r, dimension radiale; α, divergence du faisceau).

Les principaux effets à expliquer ([9]) sont les suivants : l'intensité Raman I_R ne devient grande que si I_L dépasse un seuil I_L^s de quelques mégawatts par centimètre carré (4 MW/cm² pour le nitrobenzène, 17 MW.cm⁻² pour le benzène, 12 MW.cm⁻² pour le toluène *pour des cuves de* 20 cm).

Par comparaison entre les intensités I_R sortant de cuves de différentes longueur on peut estimer dans le cas du nitrobenzène que le gain relatif par unité de longueur est de l'ordre de 4 cm⁻¹ pour $I_L = 13$ MW/cm².

Le fait fondamental à interpréter est l'existence d'un gain de deux ordres de grandeur supérieur à celui que laisse prévoir la théorie de Hellwarth.

Pour expliquer cela en langage de quanta, il faut supposer que photons et phonons Raman sont dispersés sur des nombres de modes (peut-être différents pour les photons et les phonons) 100 fois plus petits que ne le laisse prévoir la largeur spectrale $\Delta\nu$ du Raman spontané.

En langage classique, en utilisant la quantité $\partial\alpha/\partial\xi$ qui se calcule à partir de la section efficace totale du Raman spontané, il faut attribuer aux phonons un temps de vie τ_v 100 fois supérieur à l'inverse de $\Delta\nu$.

Bien que les phonons n'aient pas la réputation de se propager volontiers dans les liquides, ce sont des bosons et nous pouvons répéter à propos de leur nombre n_v, ce qui a été dit des photons Raman dans l'équation (2); mais pour tenir compte des valeurs mesurées du gain, il faut, dans le facteur de n_R, remplacer λ_R par une quantité λ_v de l'ordre de la longueur d'onde du phonon.

Ainsi l'équation du seuil serait

$$I_L^s \sigma_{LR} \lambda_v^2 c > \frac{1}{\tau_v}. \tag{B}$$

Suivant les conditions expérimentales, quand I_L croît, il peut arriver que ce soit l'inégalité (A) (photons stimulés) ou (B) (phonons stimulés) qui soit satisfaite en premier.

Dans le cas du nitrobenzène, à l'aide des mesures citées plus haut, on calcule par (B) $I_L^s = 22$ MW.cm⁻². L'expérience donne $I_L^s = 4$ MW.cm⁻² en ondes progressives.

Au voisinage du seuil, on aura

$$n_R(l) = \frac{n_0}{k I_L - \frac{1}{L}} e^{\left(k I_L - \frac{1}{L}\right) l} \tag{3}$$

$n_R(l)$ exprime l'intensité du faisceau Raman émergeant de la cuve de longueur l; le n_0 à mettre dans cette équation est l'intensité du faisceau Raman spontané créé par I_L dans une épaisseur de liquide égale à l'unité dans un angle solide Ω correspondant à l'ouverture du faisceau laser.

Dans l'hypothèse des phonons stimulés les amplitudes de vibration moléculaires ξ_0 sont beaucoup plus grandes que dans l'hypothèse des photons Raman stimulés. La modulation d'indice de réfraction qui en résulte est beaucoup plus profonde et peut créer en quantité notable une onde de fréquence $\omega - \omega_v$ à partir d'une onde ω. Ce processus explique les harmoniques Stokes successifs.

Dans l'idée des photons stimulés les vibrations moléculaires sont excitées, poussées pourrait-on dire, par les battements des champs E_L et E_R. Au contraire, avec les phonons stimulés, c'est l'onde de phonons qui, en battant avec E_L pousse E_R.

Dans l'hypothèse proposée, l'effet Raman stimulé serait analogue à la création simultanée de deux ondes de photons et de phonons décrite dans le travail de Chiao, Townes et Stoïcheff ([13]) et la méthode de Bloombergen ([8]) doit permettre de le traiter avec précision.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) E. J. WOODBURY, *Conférence d'Électronique quantique*, Dunod, Paris, 1963.
([2]) R. W. HELLWARTH, *Appl. Opt.*, 2, 1963, p. 847.
([3]) P. EHRENFEST et A. EINSTEIN, *Z. Physik*, 19, 1923, p. 301.
([4]) VON LAUE, *Ann. Physik*, 44, 1914, p. 1197.
([5]) MC CLUNG et WEINER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, 1964, p. 641.
([6]) G. BRET et G. MAYER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3265 et résultats plus récents à paraître.
([7]) C. H. TOWNES, *International School of Physics*, Varenna, 1963.
([8]) BLŒMBERGEN et SHEN, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 504.
([9]) G. BRET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2991.
([10]) H. TAKUMA et D. JENNINGS, *Appl. Phys. Let.*, 4, 1964, p. 185.
([11]) DENNIS et TANNENWALD, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 1964, p. 58.
([12]) TERHUNE, *Bull. Ann. Phys. Soc.*, 8, 1963, p. 359.
([13]) CHIAO, TOWNES et STOÏCHEFF, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 592.

(*C. S. F., Département de Physique appliquée, Corbeville par Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés semi-conductrices du tellurure de fer (phase* γ*).* Note (*) de M. **Jacques Suchet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On présente quelques résultats complémentaires sur la conductibilité du tellurure de fer (phase γ) et l'on donne une interprétation générale des propriétés semi-conductrices des tellurures de chrome, manganèse et fer.

Le diagramme de phase fer-tellure a été étudié par Chiba [1]. La phase α a la composition $FeTe_{0,93}$, une structure très voisine de B 10 et un caractère semi-conducteur [2]. La phase β a la composition $FeTe_2$, la structure C 18 et un caractère également semi-conducteur [3]. Le diagramme assigne à la phase haute température γ une composition variable entre 56 et 65 % d'atomes de tellure et la structure $B\,8_1$ de la nickeline NiAs. Nous avions mentionné [4] le caractère semi-conducteur de cette phase Fe_2Te_3 dans le cadre d'une étude générale des tellurures de structure $B\,8_1$. L'année dernière, les propriétés en ont été étudiées entre 125 et 500°K par Aramu et Manca [5], qui ont trouvé à 300°K une mobilité de trous de $11\,cm^2/V.s$ indiquant un mécanisme par bande large.

Différents lingots de 10 g de Fe_2Te_3 ont été préparés par fusion de produits hyperpurs en provenance de Light and Co, en ampoules de quartz scellées (le fer est réduit par l'hydrogène immédiatement avant usage). La trempe a été réalisée à partir de 700 à 800°C suivant les échantillons. Nous avons retenu, pour être présentés ci-après, les résultats relatifs à deux échantillons de type *n* dont l'un (F 16) a une résistivité d'environ $10^{-3}\,\Omega.cm$ à l'ambiante et 60 % d'atomes de tellure et l'autre (F 17) une résistivité de l'ordre de $10^{-4}\,\Omega.cm$ seulement et où le spectre de fluorescence X (sonde Castaing) montre une teneur en tellure légèrement inférieure. La mobilité des électrons est dans les deux cas inférieure à $0{,}5\,cm^2/V.s$. Nous n'avons pas poussé les mesures au-delà de 400°K car les spectres Debye-Scherrer d'échantillons recuits quelque temps au-dessus de cette température indiquent le début d'une transformation en phases $\alpha + \beta$. La susceptibilité magnétique a pu être tracée entre 77 et 300°K au Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique du Centre d'Études nucléaires de Saclay, grâce à MM. Herpin et Allain, et présente un léger maximum à 128°K (F 16) suivi d'une décroissance aux températures inférieures.

La figure 1 montre la variation de la résistivité de l'échantillon F 16 entre 77 et 300°K. On voit qu'il présente la décroissance exponentielle de la semi-conductibilité, avec deux ruptures de pente. La première, peu marquée, correspond sensiblement à la température du maximum de susceptibilité magnétique (point de Néel T_N) et la seconde, plus nette, pourrait être liée à la présence d'impuretés (T_i). L'énergie d'activation

serait alors de l'ordre de 0,08 eV vers 350°K et, compte tenu de la très faible mobilité trouvée, il s'agirait d'une énergie d'activation de saut. La figure 2 donne la variation de la résistivité entre 4 et 400°K pour les deux échantillons, comparée aux résultats d'Aramu et Manca. On voit que l'échantillon F 17 présente un coefficient de température positif aux basses températures et un maximum dans la région du point de Néel. Ce comportement est assez fréquent chez les composés d'éléments de transition et nous attirons ici, pour la première fois, l'attention sur le fait que son apparition est liée à l'existence d'une concentration élevée

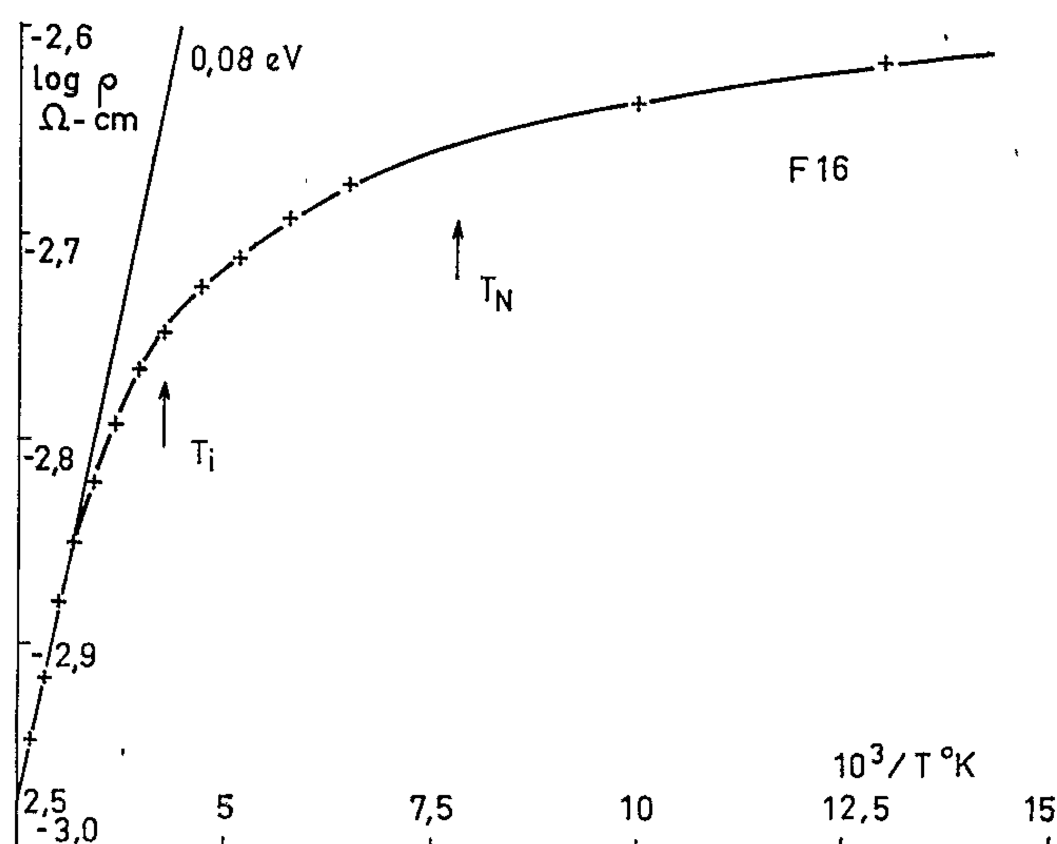


Fig. 1.

en porteurs. Elle résulte dans le cas présent d'une forte déviation par rapport à la composition stœchiométrique Fe_2Te_3 et de la présence de nombreux atomes Fe^{II}. De même, dans le cas du manganite mixte ferromagnétique $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ signalé dès 1950 par Volger [6], la courbe était analogue à celle de F 16 pour $x = 0$, 1 mais passait au type F 17 pour $x \geq 0,2$ avec une forte proportion d'atomes Mn^{IV}. Tout se passe comme s'il y avait compétition entre les mécanismes de dispersion classiques, prépondérants aux faibles concentrations, et la dispersion magnétique, dont la composante de résistivité explique aux concentrations élevées l'apparition d'un maximum au point de Curie ou de Néel [4]. Les deux types de courbe ont également été trouvés pour l'oxyde ferromagnétique CrO_2 [[7], [8]]. Les différentes courbes trouvées par Uchida et coll. [9] pour MnTe en fonction des conditions de recuit semblent indiquer que ce phénomène existe aussi dans le cas de semi-conducteurs à bande large.

Nous avions montré antérieurement [10] que les tellurures de chrome, manganèse et fer cristallisant dans la structure $B8_1$ devaient être semi-conducteurs. C'est pourquoi nous avons cherché — et trouvé — un compor-

tement analogue à celui de MnTe [(9), (11)] dans les tellurures non stœchiométriques de chrome (12) et de fer. Nous proposons ici une interprétation d'ensemble de leurs propriétés. Jonker (13) avait déjà montré que la conductibilité de Fe_2O_3 s'interprétait en fonction de deux niveaux d localisés Fe^{3+} (occupé) et Fe^{2+} (vide) et Albers et Haas (14) ont récemment recensé les

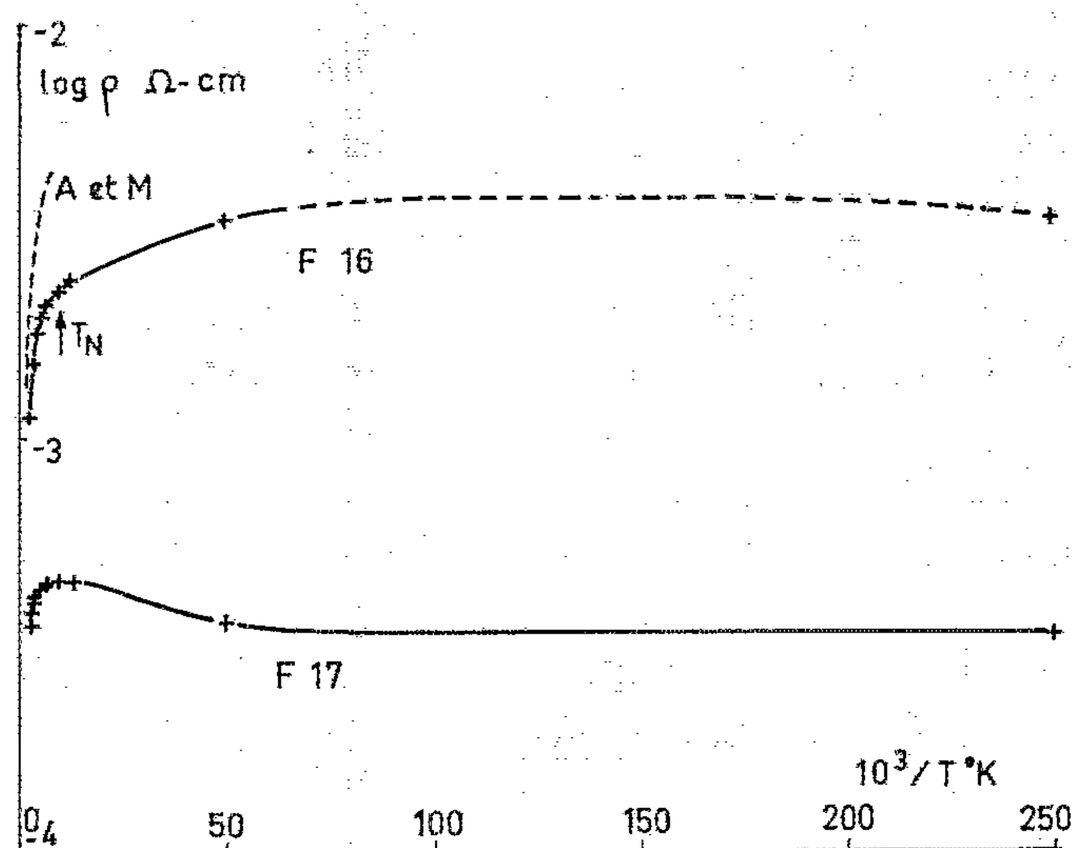


Fig. 2.

différents types de conductibilité possibles dans le cas général de deux bandes larges et deux niveaux d. Nous avons nous-mêmes (15) rendu compte du comportement de nombreux composés dans la structure $B8_1$ en précisant la position du niveau d occupé par rapport à la division du

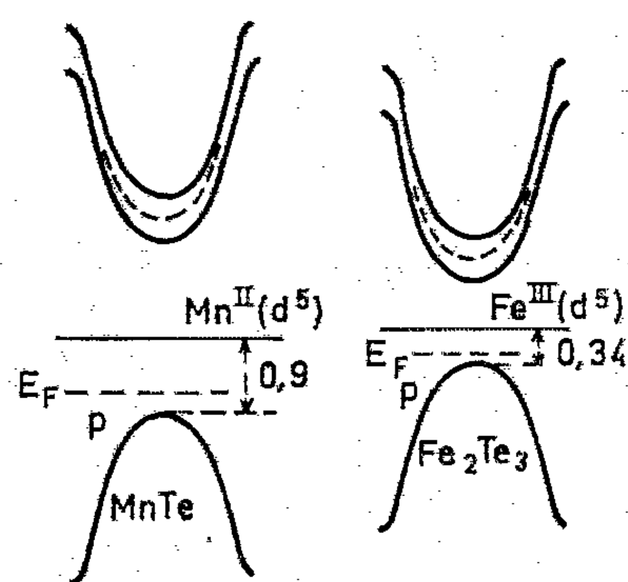


Fig. 3.

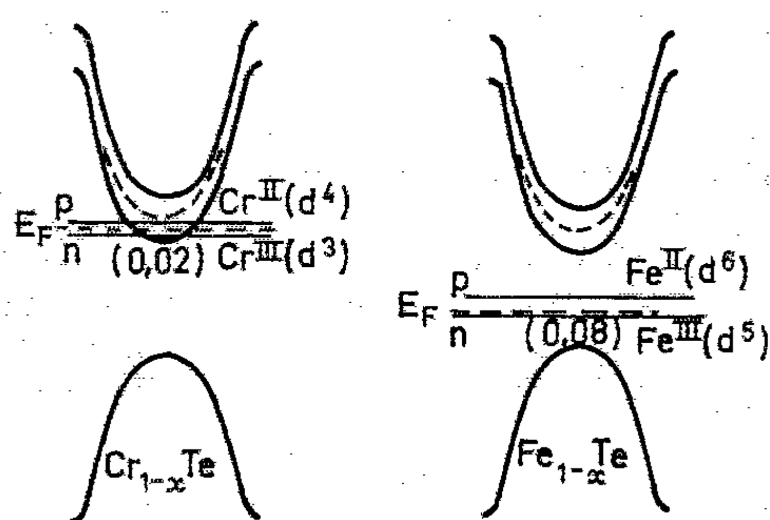


Fig. 4.

niveau antiliant (bande de conduction). La figure 3 est relative aux composés stœchiométriques (MnTe, Fe_2Te_3) et la différence d'écart entre bandes larges (niveaux p liant et antiliant) tient compte de l'ionicité différente des liaisons (0,4 pour T^{II}-Te, correspondant à un ordre de grandeur de 2 eV, nulle pour T^{III}-Te, indiquant qu'on se rapproche du recouvrement des bandes). Dans le cas de composés lacunaires non stœchio-

métriques, pour lesquels nous avons proposé antérieurement [16] la formule générale $\square_x T^{II}_{1-3x} T^{III}_{2x}$Te, il devient nécessaire de considérer deux niveaux T^{II} et T^{III} partiellement remplis et contribuant tous deux à la conductibilité. Le nombre de porteurs sera minimal pour une conductibilité intrinsèque, lorsque les atomes T^{II} et T^{III} sont en nombre égal (cas de $FeFe_2O_4$), c'est-à-dire ici pour $x = 0,2$. C'est bien pour ce rapport que nous avons pu observer la semi-conductibilité de $Cr_{1-x}Te$ avec une énergie d'activation de saut de 0,02 eV [12]. La figure 4 suggère un schéma possible. On remarquera que Fe^{II} ne coupe pas le niveau antiliant inférieur, conformément au critère donné antérieurement [15]. La stabilité de la configuration d^5 explique l'abaissement des niveaux d par rapport au niveau liant pour les tellurures de manganèse et de fer.

Le cas de composés non stœchiométriques a été interprété à la suite de discussions avec le Docteur M. Rodot et l'étude des conditions de trempe et de leur influence sur la cristallisation a été menée à bien par R. Druilhe.

Le Docteur P. Manca, de l'Université de Cagliari (Italie) a participé à cette étude durant un séjour dans notre laboratoire.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) S. Chiba, *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 1955, p. 837.
(2) D. M. Finlayson, D. Greig, J. P. Llewellyn et T. Smith, *Proc. Phys. Soc. London*, B, 69, 1956, p. 860.
(3) L. D. Dudkin et V. I. Vaidanich, *Fiz. Tv. Tela* (U. R. S. S.), 2, 1960, p. 1526.
(4) J.-P. Suchet, *Physica Status solidi*, 2, 1962, p. 167.
(5) F. Aramu et P. Manca, *Nuovo Cimento* (Italie) (sous presse).
(6) J. Volger, *Semiconducting Materials* (éd. par H. K. Henisch), Butterworths, Londres, 1951, p. 162.
(7) B. Kubota et E. Hirota, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 345.
(8) F. J. Darnell et W. H. Cloud, *Colloque inter. comp. oxygénés élém. transition état sol.*, Bordeaux, 1964 (sous presse).
(9) E. Uchida, H. Kondoh et N. Fukuoka, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 27.
(10) J.-P. Suchet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2080.
(11) H. Yakada, T. Harada et E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, p. 875.
(12) Kieu Van Con et J.-P. Suchet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2823.
(13) G. H. Jonker, *Proc. Int. Conf. Semicond. Phys.*, Prague, 1960 (*Czech. J. Phys.*, 1961, p. 864).
(14) W. Albers et C. Haas, *Phys. Lett.*, 8, 1964, p. 300.
(15) J.-P. Suchet, D. Calecki et Kieu Van Con, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4486.
(16) J.-P. Suchet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1756.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue-Meudon, Seine-et-Oise.)

CRISTALLOGRAPHIE — *Sur les diagrammes de Laue permettant l'étude des dislocations dans le silicium.* Note (*) de MM. **Lucien Fiermans** et **Joost Vennik**, présentée par M. Jean Wyart.

La densité des dislocations, présentes dans les monocristaux de germanium et de silicium utilisés par l'industrie des semi-conducteurs, est devenue une caractéristique importante de ces matériaux. Il est, de ce fait, utile et nécessaire de disposer de moyens de contrôle non destructifs de ce paramètre. Comme la densité considérée est faible dans ces cristaux, on a pu développer, à cet effet, des techniques aux rayons X. Toutes sont basées sur l'extinction primaire ou la transmission anormale. Dans le premier cas, l'intensité diffractée dans le voisinage immédiat d'une dislocation est plus grande que dans les zones non perturbées du cristal. Ainsi, la dislocation devient visible sur le cliché, sous la forme d'une ligne ayant un noircissement plus prononcé que le restant du spot considéré. L'inverse se produit quand on utilise la seconde alternative. Les deux effets sont toujours présents, mais les conditions opératoires sont telles que, dans chaque cas, un d'entre eux domine.

Le champ de tension autour d'une dislocation étant très anisotrope, cet effet n'est marqué que quand le vecteur de Burgers de la dislocation est convenablement orienté vis-à-vis de la famille de plans réticulaires dont on considère la réflexion, par exemple, $\{220\}$ dans le silicium. Ceci a, comme corollaire important, la possibilité de déduire l'orientation de ce vecteur, mais, pour cela, trois réflexions $\{220\}$ sont nécessaires, ce qui implique, en principe, trois réglages et trois clichés, qui nécessitent, chacun, des temps assez longs.

Les méthodes les plus appliquées sont celles de Lang [1] et de Schwuttke [2]. Dans la première on utilise un rayonnement monochromatique pénétrant ($\text{Ag}\,K_\alpha$, $\text{Mo}\,K_\alpha$, $\text{W}K_\alpha$), et un foyer fin. La seconde nécessite un foyer linéaire et un rayonnement moins dur, tel que le $\text{Cu}\,K_\alpha$. Les temps d'exposition sont respectivement de l'ordre de 20 et 12 h.

Nous avons décrit, récemment, une méthode qui est plus simple, et qui ne diffère pas, en principe, de la technique de Laue [3]. Un tube à foyer fin et ponctuel (40 kV, 300 μA) est utilisé; le cristal est placé à 50 cm du foyer, c'est-à-dire à l'extrémité d'un long tube (diamètre : 20 mm), qui limite la divergence du faisceau à 1° environ. En utilisant des cristaux d'environ 1 mm d'épaisseur, nous obtenons ainsi des taches étendues provenant du rayonnement blanc, dans lesquelles les dislocations sont visibles comme des traits blancs (sur le positif du cliché) provoqués par l'extinction primaire. Comme nous avons, sur le cliché, une série de taches provenant d'un ensemble de plans, qu'il est facile d'indicer, la détermination du vecteur de Burgers s'en trouve considérablement simplifiée.

Lors d'expériences en vue de perfectionner cette méthode, nous avons obtenu des taches de Laue présentant certaines particularités intéressantes qui font l'objet de cette Note.

En premier lieu, nous considérons les figures 1 *a*, 1 *b* et 2, qui représentent des taches de Laue provenant d'un monocristal de silicium, dont l'épaisseur, c'est-à-dire la dimension dans la direction de l'axe du collimateur, était de 0,67 mm.



Fig. 1 *a*.

Le cliché représenté par la figure 1 *a* a été obtenu en utilisant une anticathode en argent, le temps de pose étant de 4 h. L'emploi d'une émulsion dentaire ou nucléaire augmente considérablement la résolution, qui devient alors comparable à celle obtenue par Lang et Schwuttke; les temps de pose sont alors de l'ordre de 30 h.



Fig. 1 *b*.

Les taches de Laue obtenues avec un faisceau à section carrée, ont la forme de parallélogrammes; ceci est dû à la focalisation des faisceaux diffractés. Deux de ces taches sont divisées, de façon différente, par une région peu étendue de très forte intensité. Comme on peut le remarquer

sur la figure 1 *b*, qui est un agrandissement de cette région, les dislocations y sont visibles sous la forme de traits blancs, comme dans les autres parties de la tache. Nous croyons que ces bandes proviennent respectivement des radiations caractéristiques AgK_α et AgK_β. En effet, comme le faisceau incident a une divergence de 1°, chaque tache est produite par une gamme de longueurs d'onde comprises entre deux valeurs extrêmes, déterminées par la divergence du faisceau et par la

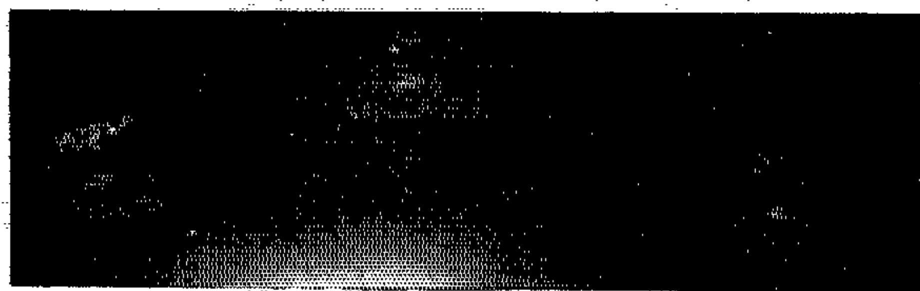


Fig. 2.

famille de plans réticulaires en cause. Pour les deux taches considérées, AgK_α et AgK_β étaient respectivement comprises dans cet intervalle. Travaillant dans les mêmes conditions que précédemment, mais avec une anticathode en tungstène sous 40 kV, nous voyons que les bandes décrites ci-dessus ont disparu (*fig.* 2), tandis qu'un effet analogue est présent

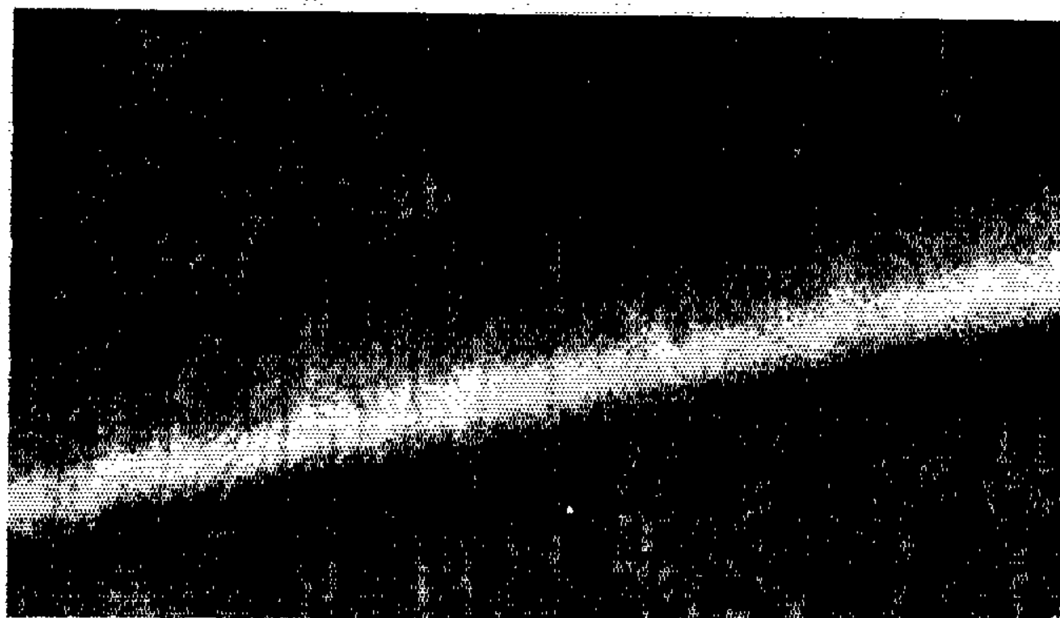


Fig. 3.

dans d'autres taches (*fig.* 3). Dans ces conditions, la radiation caractéristique WL_α étant beaucoup plus molle que AgK_α et AgK_β, la transmission anormale aussi bien que l'extinction primaire contribuent à la formation de l'image. Malgré la qualité médiocre de l'image (émulsion radiographique ordinaire), ceci est clairement visible dans la figure 3.

Sur la figure 4 nous voyons, d'autre part, une très nette différence en noircissement entre les parties supérieure et inférieure de la tache. Ceci est un effet de l'absorption de l'émulsion.

La gamme de longueurs d'onde utilisée comprend, en effet, les discontinuités d'absorption de l'AgBr de l'émulsion, situées à 0,48 Å pour l'argent et à 0,920 Å pour le brome ([4]).

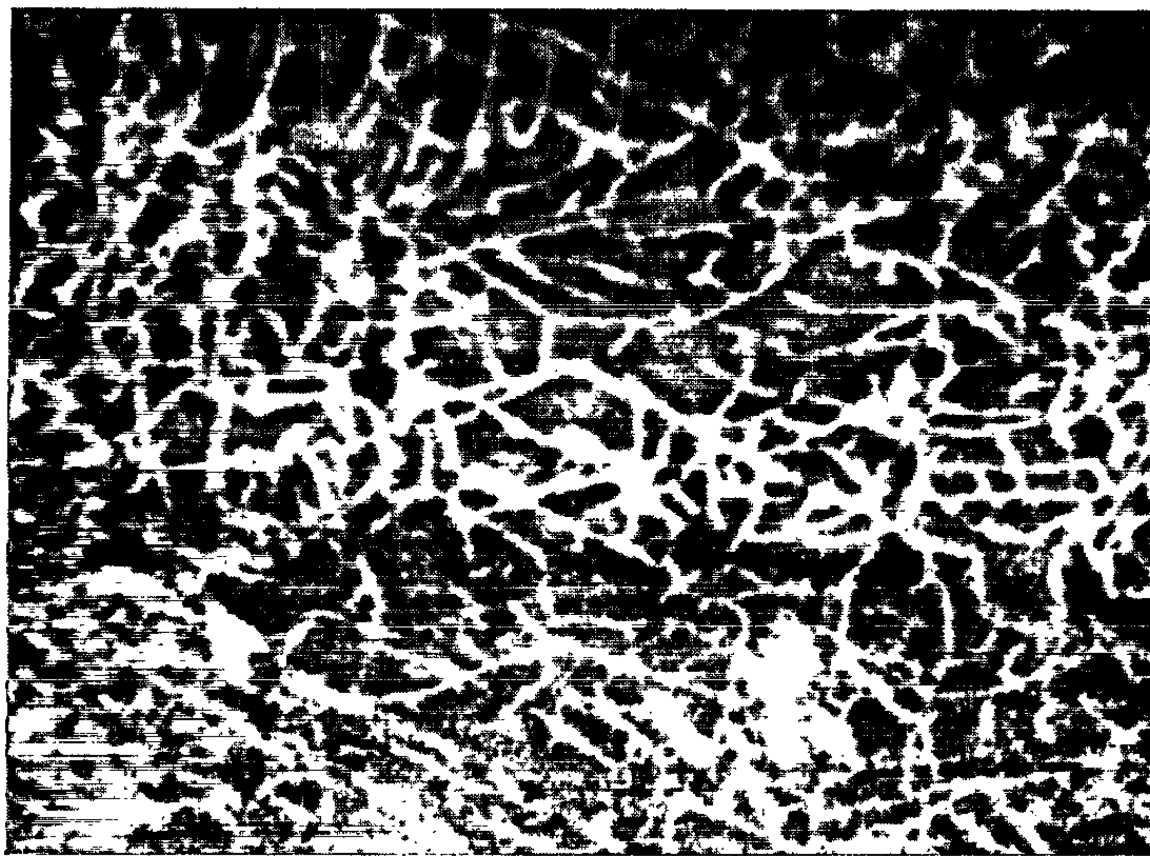


Fig. 4.

L'examen des vecteurs de Burgers des différentes dislocations en utilisant les différentes taches d'un même cliché, est en cours. Les résultats en seront décrits ultérieurement.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) A. R. LANG, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1748.
([2]) G. H. SCHWUTTKE, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 2760.
([3]) L. FIERMANS, *Phys. Stat. Sol.*, 6, 1964, p. 169.
([4]) A. GUINIER, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 38.

(*Laboratoire de Cristallographie et d'Études des Solides de l'Université de Gand, Rozier, 6, Gand, Belgique.*)

RAYONS COSMIQUES. — *Conséquences expérimentales prévisibles de l'hypothèse de Hayakawa sur l'origine des photons cosmiques primaires d'énergie extrême.* Note (*) de M. **Jerzy Wdowczyk**, présentée par M. Francis Perrin.

On démontre quelles sont les conséquences expérimentales prévisibles de l'hypothèse de Hayakawa concernant la production d'un pion neutre au cours d'une interaction de proton cosmique d'une énergie extrême avec un photon lumineux dans l'espace extragalactique.

Il paraît démontré par l'expérience qu'il existe des grandes gerbes atmosphériques (gerbes d'Auger) contenant une très faible proportion de muons [(1), (2)].

La fréquence relative des gerbes pauvres en muons (par rapport aux gerbes normales de même taille) établie expérimentalement d'après (1) est d'environ 6.10^{-3} et d'après (2) d'environ $1,5.10^{-3}$. On peut attribuer ces gerbes d'une manière assez plausible à des photons primaires de très haute énergie ($\sim 10^{15}$ eV). Pour expliquer l'existence de ces photons deux hypothèses ont été avancées :

1. Interaction des protons cosmiques avec la matière diffuse extragalactique produisant des pions neutres (3), nommée par la suite « hypothèse *p-p* ».

2. Interaction des protons cosmiques avec les photons lumineux dans l'espace extragalactique produisant un pion neutre [(4), (5)] nommée par la suite « hypothèse de Hayakawa ».

Selon l'hypothèse « *p-p* » le rapport des flux de photons aux protons primaires Φ_γ/Φ_p dépend de la densité moyenne $\langle\rho\rangle$ de matière diffuse extragalactique et du modèle d'interaction *p-p* (coefficient d'inélasticité, spectre d'énergie et multiplicité des pions secondaires). C'est ainsi que si l'on admet une densité $\langle\rho\rangle$ de 10^{-29} g.cm^{-3} et un modèle plausible d'interaction *p-p*, la valeur Φ_γ/Φ_p peut atteindre 10^{-5} au-dessus de 2.10^{15} eV.

En admettant même qu'il y ait un décalage d'énergie entre le proton et le photon (primaire) produisant des gerbes de même taille, on voit que cette hypothèse ne peut que difficilement rendre compte du phénomène observé [à moins qu'on admette $\langle\rho\rangle = 10^{-27}$ g.cm^{-3} comme les auteurs de (3) le font, cette valeur diffère de deux ordres de grandeur de la valeur communément admise bien que celle-ci reste encore fort discutée].

Selon l'hypothèse de Hayakawa, la valeur Φ_γ/Φ_p dépend principalement de la densité moyenne des photons thermiques dans l'espace extragalactique, qui reste aussi très discutée (6). En admettant que cette densité soit de l'ordre de grandeur de 0,1 eV/cm^3 (il est possible que cette valeur soit surestimée) on obtient $\Phi_\gamma/\Phi_p \simeq 10^{-4}$ dans le même intervalle d'énergie qu'auparavant. En admettant un décalage d'énergie entre le proton et

le photon mentionné déjà, le taux de photons est encore trop petit d'un ordre de grandeur.

Cependant l'hypothèse de Hayakawa contient une conséquence favorable à l'expérience : le spectre d'énergie des photons primaires est très plat au-dessous de 2.10^{10} eV. Il s'ensuit que la répartition des fréquences d'enregistrement des gerbes en fonction de la distance des centres au dispositif est très large (cette distance moyenne pour les gerbes ordinaires à Lodz est de ~ 25 m, l'auteur a calculé que pour les gerbes de Hayakawa, elle doit être ~ 80 m). La fréquence réelle d'enregistrement des gerbes est proportionnelle à la surface déterminée par la distance moyenne. Comme celle-ci est 3-4 fois plus grande pour les gerbes de Hayakawa, la fréquence correspondante doit croître d'un ordre de grandeur par rapport à la fréquence déterminée par mètre carré.

Il y a encore une difficulté à surmonter en adoptant l'hypothèse « *p-p* ». L'expérience de Lodz montre que la densité moyenne des muons dans une gerbe photonique est environ 8 fois plus petite que dans une gerbe ordinaire de même taille. Pour expliquer cette valeur, il faut admettre une section efficace σ_{ph} de la photoproduction des pions de $\sim 0,3$ mb/nucléon pour une interaction à quelques gigaélectrons-volts (dont la contribution est principale). Si les gerbes photoniques sont produites selon l'hypothèse de Hayakawa, le spectre de distribution des densités muoniques (à densité électronique constante) est plus large que pour les gerbes créées selon l'hypothèse « *p-p* ». L'auteur a calculé que la valeur moyenne de ce spectre est presque trois fois plus élevée dans le premier cas que dans le second. En admettant $\sigma_{ph} = 0,1$, le rapport de la densité moyenne des muons dans une gerbe « *p-p* » à celle d'une gerbe ordinaire est environ 0,035, mais ce même rapport pour une gerbe de Hayakawa devient 0,1. On voit qu'en admettant l'hypothèse de Hayakawa on s'approche de la valeur de σ_{ph} communément admise au-dessous de 1 GeV.

L'auteur ne prétend pas démontrer par ces remarques la validité de l'hypothèse de Hayakawa, mais il est néanmoins enclin à les considérer comme favorables.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) R. Firkowski, J. Gawin, R. Maze et Zawadzki, *Nuovo Cimento*, 29, 1963, p. 19; J. Gawin, J. Hibner, R. Maze et Zawadzki, *International Conference on Cosmic Rays*, Jaipur, 4, 1963, p. 180.
(2) G. Clark, V. Domingo, I. Escobar, M. La Pointe, K. Murakami, K. Suga et Y. Toyoda, *Intern. Conference on Cosmic Rays*, Jaipur, 4, 1963, p. 9.
(3) R. Maze et A. Zawadzki, *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 625.
(4) S. Hayakawa, *Phys. Lett.*, 1, n° 6, 1963, p. 324.
(5) S. Hayakawa et Y. Yamamoto, *Progr. Theor. Phys.*, 30, 1963, p. 71.
(6) V. Ginzburg et S. Syrovatski, *J. E. T. P.* (en russe), 45, 1963, p. 353.

(*Institut de Physique Expérimentale, Université de Lodz, Pologne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude aux rayons X d'un pyrocarbone déposé à* 1600°C. Note (*) de M. **Régis Boutin**, transmise par M. Francis Perrin.

Le pyrocarbone déposé à 1600°C s'apparente par sa dureté et sa faible densité aux cokes durs non graphitables. Cependant, dès 2 000°C, il se transforme progressivement en graphite. Les rayons X montrent que le pyrocarbone est formé d'empilements turbostratiques de couches atomiques d'environ 65 Å de diamètre, espacées de 3,44 Å, comme dans les cokes graphitables. L'épaisseur moyenne des empilements est de 14 Å.

L'étude des dépôts pyrolytiques de carbone, obtenus à partir de CH_4 ou de C_2H_2, montre que, pour une température de dépôt de 1600°C, les dépôts présentent une assez faible orientation préférentielle, une faible densité et une très bonne adhérence à la surface de dépôt (graphite polycristallin). Le pyrocarbone étudié, dont la préparation a été exposée ailleurs ([1]), est déposé dans un tube de graphite, entre 1550 et 1650°C, sous un courant d'azote de 95 l.mn^{-1} et de C_2H_2 de 5,7 l.mn^{-1}. La vitesse de dépôt est de 1 mm.h^{-1}. Le pyrocarbone 1600°C a une dureté comparable à celle du corindon. La densité apparente est de 1,35. La porosité interne est donc de l'ordre de 40 %. Cette porosité est *fermée*, car le carbone est imperméable aux gaz. La conductibilité thermique est très faible. Le produit contient moins de 10.10^{-6} de cendres.

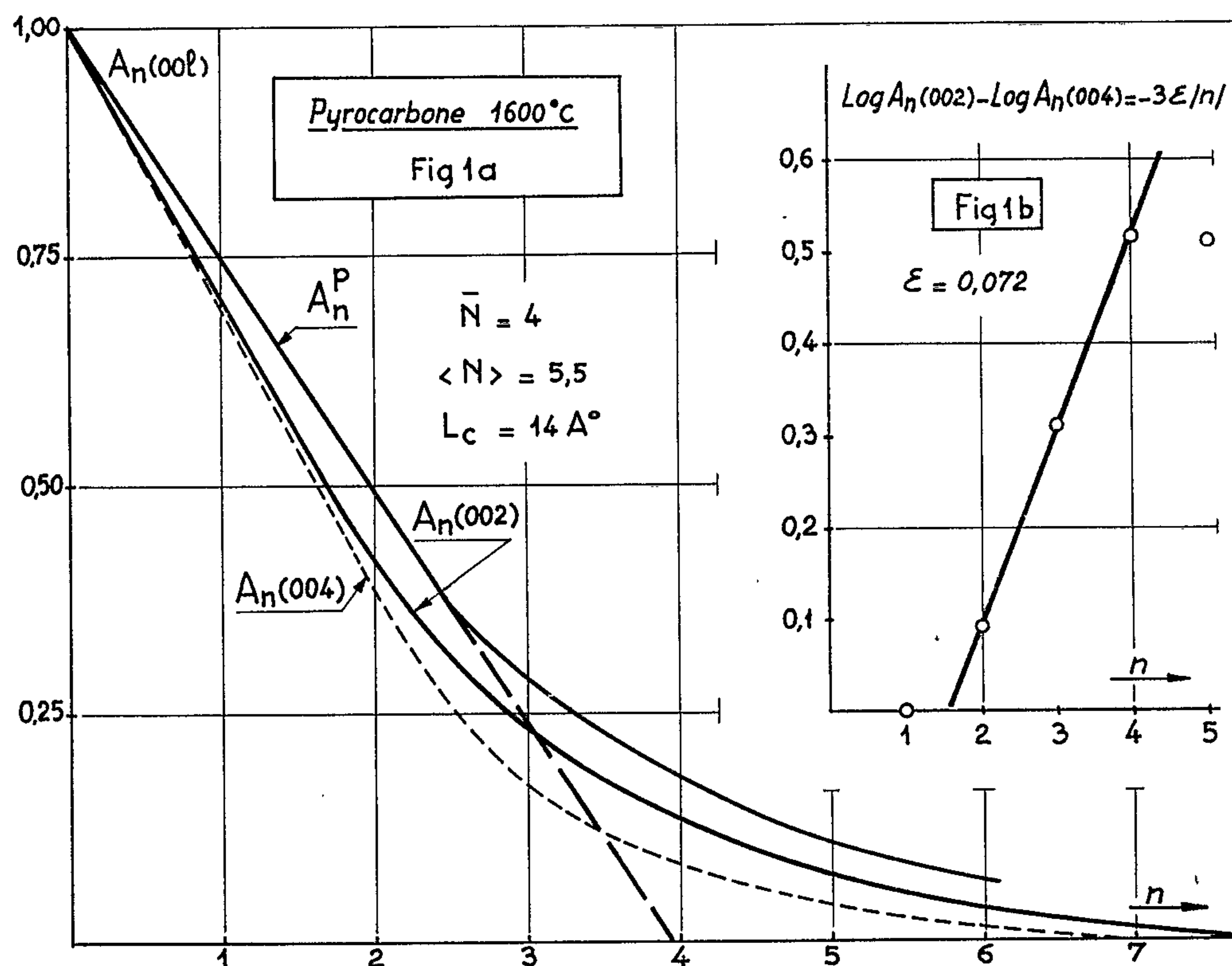
Ces propriétés contrastent nettement avec celles des dépôts obtenus à des températures de dépôt supérieures ou inférieures à 1600°C : orientation préférentielle marquée, densité de 1,90, faible dureté. La présente Note est consacrée aux résultats d'une étude par la diffraction des rayons X.

Les mesures des intensités diffusées ont été effectuées au diffractomètre à compteur (radiation K_α du cuivre) en utilisant la méthode de comptage par point, à nombre de coups constant (128 000 coups). L'erreur sur les mesures ne dépassait pas 1 %. Le diagramme de diffraction du pyrocarbone se compose des réflexions ($00l$) diffuses et de bandes dissymétriques (hk) caractéristiques des réseaux bipériodiques. Il s'agit donc d'une structure turbostratique :

Les particules primaires sont des empilements de couches atomiques parallèles, mais désorientées entre elles par des rotations situées dans leur plan.

L'anisotropie de la substance (orientation préférentielle des particules primaires) a été mesurée en comparant l'intensité de la réflexion (002) produite par une surface parallèle à celle du dépôt [$I_{(002)}(\parallel)$] à celle que produit une surface perpendiculaire à celle du dépôt [$I_{(002)}(\perp)$]. On trouve $I_{(002)}(\perp)/I_{(002)}(\parallel) = 0{,}72$. L'orientation préférentielle est donc certaine, mais considérablement plus faible que celle observée sur des carbones pyrolytiques déposés aux températures inférieures ou supérieures à 1600°C.

Réflexions (00*l*). — Les réflexions (002) et (004) ont été analysées en vue de déterminer : l'espacement élémentaire *moyen* $\bar{d}_{002}$, la fluctuation δ des espacements réels par rapport à cette moyenne, ainsi que le nombre N de couches atomiques par empilement. L'espacement $\bar{d}_{002}$ a été calculé en utilisant la méthode de symétrisation de R. E. Franklin ([2]) associée avec l'emploi d'étalons internes (quartz et anatase). On obtient $\bar{d}_{002} = 3{,}44_2$ Å. Cet espacement caractérise les carbones *graphitables* non graphités.



Les grandeurs δ et N se déduisent des transformées de Fourier des profils exacts des deux réflexions. Houska et Warren ([3]) ont montré que, dans les carbones, les coefficients de Fourier $A_n(00l)$ doivent vérifier la relation

$$A_n(00l) = A_n^p \exp\left(-\mathcal{E}\,|n|\,\frac{l^2}{4}\right),$$

où A_n^p est la probabilité pour une couche élémentaire et sa $n^{\text{ième}}$ voisine d'appartenir au même empilement et $\mathcal{E} = 2\pi^2\left[\bar{\delta}^2/(\bar{d}_{002})^2\right]$.

De la première relation, on tire ([4])

$$\frac{1}{3}\left[\mathcal{L}_n A_n(004) - \mathcal{L}_n A_n(002)\right] = -\mathcal{E}\,|n|.$$

La figure 1*a* représente les coefficients A_n (en fonction de *n*) pour les deux réflexions. La figure 1*b* montre que les différences de leurs logarithmes

varient bien linéairement avec n. La pente de la droite fournit $\mathcal{E} = 0{,}072$. A cette valeur correspond un écart moyen quadratique des espacements $\left[\overline{\delta^2}\right]^{1/2} = 0{,}21$ Å. La fluctuation est supérieure à celle observée généralement dans les carbones graphitables.

La connaissance de $\mathcal{E}$ permet le calcul des A_n^r : la courbe supérieure de la figure 1 *a* montre la variation de ces probabilités. Sur cette courbe, on mesure directement la moyenne *numérique* $\overline{N}$ du nombre de couches

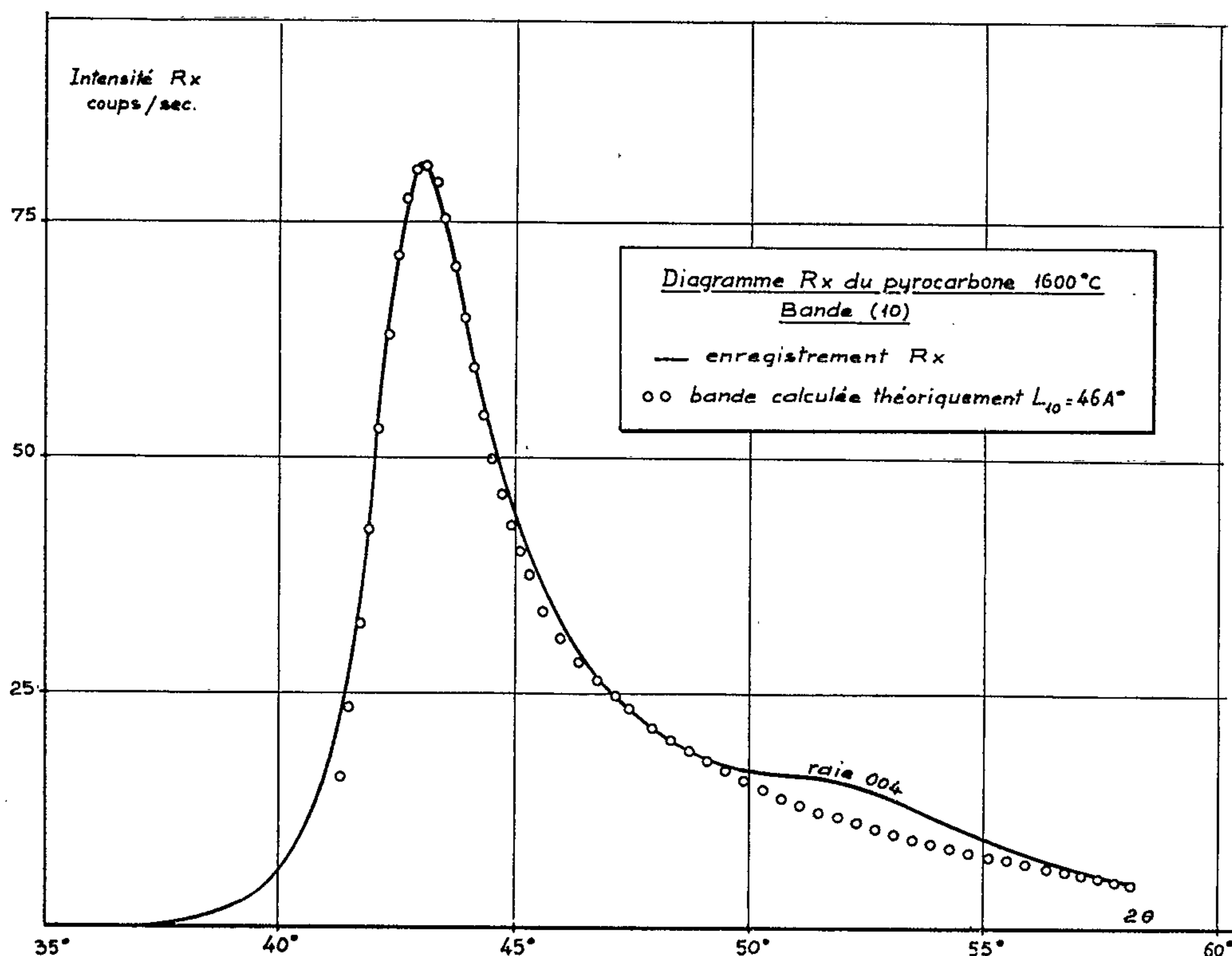


Fig. 2.

par empilement : $\overline{N} = 4$ soit l'épaisseur moyenne de l'empilement $\mathcal{L}_c = 14$ Å. La moyenne *pondérale* $\langle N \rangle$ est donnée par le double de l'aire comprise entre la courbe et les axes de coordonnés $\langle N \rangle = 5{,}5$. La différence entre les deux moyennes montre qu'il existe une faible fluctuation des épaisseurs des empilements.

Analyse des bandes (*hk*). — Seules les bandes (10), (11) et (20) sont suffisamment intenses pour être correctement enregistrées. L'analyse consiste à comparer les profils expérimentaux aux profils calculés par les formules de Warren ([5]). Ces formules font intervenir les *diamètres apparents* $\mathcal{L}_a$ des couches. En effectuant les calculs pour un grand nombre de valeurs de $\mathcal{L}_a$, on choisit entre elles celle qui conduit au meilleur accord entre le profil calculé et le profil expérimental. La figure 2 donne un

exemple de cette confrontation. Les valeurs de $\mathcal{L}_a$ obtenues sont les suivantes :

	Bande (10).	Bande (11).	Bande (20).
$\mathcal{L}_a$ (Å)	46	38	31

Le fait qu'on observe une décroissance de $\mathcal{L}_a$ avec les indices croissants des bandes signifie que les couches ne sont pas parfaitement bipériodiques, mais comportent des distorsions. Pour obtenir la valeur la plus probable du diamètre des couches élémentaires, on peut utiliser la méthode d'extrapolation de Bouraoui ([6]). Cette méthode conduit à un diamètre de 65 Å.

Tous les paramètres structuraux (plus spécialement la valeur de $\bar{d}_{002}$) sont ceux des carbones graphitables. Effectivement, traité aux températures croissantes ($>$ 2 000°C) le pyrocarbone se transforme progressivement en graphite. A 3 000°C, le degré de graphitation atteint $g = 0{,}87$. Cette graphitabilité contraste singulièrement avec la grande dureté et la grande porosité du produit : ces deux propriétés caractérisent en général les carbones non graphitables.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

([1]) J. Rappeneau, M. Bocquet, M. Yvars, C. David et A. Auriol, *Déposition et propriétés d'un carbone pyrolytique peu orienté* (*Proc. 6th Conference on Carbon*, Pittsburgh, U. S. A., 1963).
([2]) Rosalind et E. Franklin, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 253.
([3]) C. R. Houska et B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 25, n° 12, 1954, p. 1503.
([4]) J. Maire et J. Mering, *Proc. Fourth Carbon Conf.*, Pergamon Press, 1959, p. 345.
([5]) B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 693.
([6]) A. Bouraoui et J. Mering, *Carbon*, 1, 1964, p. 465.

(Service de Physicochimie appliquée,
Section de Physique de Matériaux nucléaires,
Centre d'Études nucléaires de Saclay.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la photoactivation nucléaire de l'indium.* Note (*) de M[lles] **Yvette Cauchois**, **Yvonne Héno** et M. **Michel Boivin**, présentée par M. Francis Perrin.

La photoactivation de l'indium est étudiée à l'aide du rayonnement X de freinage produit par l'accélérateur réalisé au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, qui fournit des faisceaux d'électrons d'énergie variable entre 0,2 et 2 MeV. L'étude effectuée confirme que l'activation peut se faire dans ce domaine par au moins trois niveaux d'excitation qu'elle situe à 1,07, 1,49 et 1,56 MeV. Les expériences montrent de plus qu'elle peut déjà être produite à partir de 0,935 MeV seulement. Une mesure de sections efficaces intégrées et de largeurs radiatives partielles est présentée; elle permet de discuter, en particulier, le caractère probable du niveau d'activation de basse énergie.

Nous avons été amenés à analyser certains cas de photoactivation nucléaire produite par le rayonnement X de freinage que fournit l'accélérateur de 2 MeV réalisé dans notre laboratoire. Nous avons pu observer sans ambiguïté l'activation de ${}^{115}_{49}In$ au-dessous de 1 MeV et obtenir une première mesure de l'énergie du niveau d'excitation en jeu et de sa largeur radiative par rapport à l'état fondamental, ainsi que de la section efficace intégrée du processus.

La pièce cible « transparente » utilisée comporte une plaque de cuivre refroidie par un courant d'eau, recouverte ou non par un dépôt d'or d'épaisseur choisie. L'énergie cinétique T_0 des électrons incidents, continûment variable à volonté entre 0,2 et 1,8 MeV (grâce à un générateur de haute tension du type « cascade » dans l'air), est déterminée d'après la valeur de la haute tension, mesurée par le courant de fuite dans une résistance calibrée; cette calibration utilise la réaction (γ, n) provoquée par le faisceau X dans du béryllium, l'émission des neutrons étant décelée par activation de l'argent; la valeur du seuil de photodésintégration a été prise égale à 1,666 MeV; un coefficient de tension doit être appliqué à la valeur de la résistance mesurée sous basse tension; une précision de l'ordre de 1 % a pu être vérifiée pour l'étalonnage. La photoactivation amène ${}^{115}_{49}In$ à l'état isomérique bien connu de période 4, 5 h, qui se désactive pour 95 % vers l'état fondamental avec émission γ de 335 keV. Cette émission γ, due à des disques d'indium d'environ 4 mm d'épaisseur, nous a permis de suivre leur activation, après retrait de la salle de cible, à l'aide de cristaux de Na I (Tl), avec un sélecteur à 512 canaux. Les irradiations ont varié de 30 mn à 8 h et les durées de comptage de 10 mn à quelques heures, suivant l'objet de l'expérience.

La variation de l'activité en fonction de T_0 confirme tout d'abord l'existence des deux niveaux d'activation connus, pour lesquels, par exemple, les tables du N. R. C. (1) retiennent les valeurs 1,08 et 1,42 MeV; elle semble bien confirmer aussi la possibilité d'activation par un troisième niveau vers 1,6 MeV (1). Nous avons trouvé pour le premier 1,07 et pour

le second 1,49 MeV; il serait d'ailleurs différent du niveau à 1,42 MeV provenant de la désintégration β de $^{115}_{48}Cd$ [(2), (3)], compte tenu des caractères de spin et parité de ce dernier. Quant au troisième, il se situerait vers 1,56 MeV; il pourrait se confondre avec le niveau supplémentaire mis en évidence dans la désintégration du cadmium (4), étant ainsi différent de celui que les tables du N. R. C. donnent à 1,60 MeV. Nous avons observé, de plus, une activation notable (5) par l'intermédiaire d'un niveau d'excitation inférieur à ceux-ci. La précision actuelle de nos mesures de tension ne nous permet pas, d'après la valeur de son énergie, de le distinguer du niveau qui se manifeste à 0,935 MeV dans la désintégration β de $^{115}_{48}Cd$ [(2), (4)]. La possibilité d'activation par photons au-dessous de 1 MeV avait été envisagée (6), avec un niveau entre 0,8 et 0,9 MeV, mais elle n'avait pas été confirmée [(3), (7), (8)]. Nos mesures, quoiqu'elles n'excluent pas totalement l'éventualité d'activation par des niveaux aussi bas, montrent que le rôle d'un niveau vers 0,935 MeV est beaucoup plus probable et, de plus, qu'il n'est pas négligeable vis-à-vis de celui des trois niveaux supérieurs cités.

Si l'on connaît, pour chaque valeur de T_0, la densité en nombre des photons reçus par l'échantillon, $\mathcal{N}(T_0, E)$, en fonction de leur énergie E, au voisinage de l'énergie d'activation en jeu E_a, il est possible, en principe, de calculer à partir du comptage de l'activité induite dans un échantillon d'indium, la valeur de la section efficace intégrée $\int \sigma_m(E)\,dE$, intégrale de la section efficace $\sigma_m(E)$ d'excitation du niveau métastable E_m par l'intermédiaire du niveau d'activation E_a; la constante radioactive et le coefficient de conversion interne relatifs à E_m étant connus (9).

$\mathcal{N}(T_0, E)$ a été calculé à partir d'une expression théorique établie dans l'approximation de Born et tenant compte du facteur d'Elwert (10), pour une cible « mince »; le calcul a été transposé aux cibles de nos expériences, sous diverses approximations, en particulier quant au cheminement des électrons dans la cible et quant à la distribution azimutale du rayonnement X. La cible était considérée comme « épaisse » pour une énergie T_0 des électrons lorsque son épaisseur était telle que ceux-ci, après son parcours, ne pouvaient plus exciter de photons d'énergie E_a. Des contrôles expérimentaux de ces calculs ont été tentés. $\mathcal{N}(T_0, E)$ restant pratiquement constant pour la largeur en jeu au voisinage de E_a, le nombre de coups qui mesure l'activité de l'échantillon est proportionnel à $\mathcal{N}(T_0, E_a) \int \sigma_m(E)\,dE$.

L'allure de la variation de $\mathcal{N}(T_0, E_a)$ en fonction de T_0, pour l'une des valeurs de E_a choisie, impose la forme à attendre pour la courbe d'activité en fonction de T_0; celle-ci offre donc un test des approximations; inversement, elle pourrait apporter des informations pour les développements théoriques, délicats dans le domaine où se situe T_0 et sur les exigences expérimentales. L'étude de la photoactivation s'est ainsi imposée à nous par ses liens avec les caractères des rayonnements fournis par l'accélérateur.

....

Pour les trois niveaux de photoactivation E_a les plus bas envisagés ici avec $E_1 = 0{,}935$; $E_2 = 1{,}07$; $E_3 = 1{,}49$, niveaux qui conduisent à l'état isomérique éventuellement après cascade par des niveaux intermédiaires, nos calculs à partir de différentes séries d'expériences ont donné jusqu'ici, les sections efficaces intégrées suivantes : pour E_1 : $2^{+2}_{-1}.10^{-32}$; pour E_2 : $3^{+4}_{-2}.10^{-31}$ et pour E_3 : $2^{+2}_{-1}.10^{-30}$, en cm^2.MeV.

Quant aux deux niveaux qui étaient connus et compte tenu des erreurs probables, l'accord est acceptable avec ce qu'on peut déduire de données publiées à partir d'expériences et calculs analogues [(6), (7)]; nos valeurs apparaissent plus nettement supérieures à celles déterminées à partir de mesures de nombres de photons [(3), (7)], mais les calculs semblent donner pour ces nombres des valeurs de 1,5 à 2 fois inférieures aux valeurs expérimentales (11). Les valeurs absolues de nos résultats peuvent être entachées d'une grosse erreur, mais le rapport de l'ordre de 15 entre les sections efficaces intégrées pour E_2 et E_1 doit être assez correct.

Afin d'obtenir des informations sur les largeurs radiatives partielles Γ_a par rapport au niveau fondamental, respectivement pour chacun des deux premiers niveaux d'activation, nous avons effectué des expériences suivant la méthode connue dite de « self-absorption » : une plaque d'indium était activée, toutes conditions égales d'ailleurs, par un faisceau X affaibli, soit par du cadmium, soit par de l'indium; les épaisseurs choisies pour l'indium et le cadmium étaient telles que les affaiblissements du rayonnement de 0,935 MeV ou respectivement de 1,07 MeV dus à des processus « électroniques », c'est-à-dire extranucléaires, soient les mêmes pour ces deux métaux et de l'ordre de 90 % (12). Dans le cas de l'indium, il s'ajoute à ces processus le rôle de l'absorption nucléaire pour le petit domaine d'énergie correspondant à la largeur totale Γ du niveau considéré. L'activation du détecteur d'indium se trouve réduite et l'on peut alors, sous certaines hypothèses, déduire la valeur de $(g\Gamma_a)$, où $g = (2I^* + 1)/(2I + 1)$ en désignant par I et I^* les moments angulaires du niveau fondamental et du niveau d'activation en jeu (13). Pour le niveau E_1, nous avons obtenu une première estimation de $(g\Gamma_a)$: $8_{\pm 5}.10^{-5}$ eV; pour le niveau E_2 : $6_{\pm 3}.10^{-4}$ eV, valeur de l'ordre de deux fois celle annoncée (7).

Admettant que l'état fondamental a le caractère $9/2 +$ et l'état métastable le caractère $1/2 -$, ce qui semble bien établi, en particulier d'après la désintégration de ${}^{115}_{48}Cd$, nous nous sommes efforcés de préciser les caractères du niveau E_1, dont l'énergie est voisine de celle du niveau connu 0,935 MeV, $7/2 +$, mais qui *a priori* ne se confond peut-être pas avec lui. Si l'on disposait de valeurs théoriques acceptables de $g\Gamma_a$, sa valeur expérimentale indiquerait le moment cinétique I^*. Une estimation des $(g\Gamma_a)$ a été faite dans un « modèle nucléaire à une particule » (14); toutefois, il peut donner des valeurs très différentes des valeurs vraies (15). En admettant (8) que le niveau à 1,07 soit $5/2 +$, et en tenant compte de l'écart entre cette théorie et l'expérience dans ce cas, on peut être tenté

de conclure que le niveau E_1 observé est bien celui déjà connu : 0,935, 7/2 +, mais on ne peut exclure complètement la possibilité d'un niveau voisin de celui-ci et qui aurait le caractère 5/2 +.

Des expériences complémentaires sont prévues en particulier pour préciser nos observations préliminaires d'activation par électrons, expériences qui seront peut-être décisives pour fixer la valeur et la nature exacte de E_1.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) Nuclear Data Sheets, K. Way et coll., National Research Council (Washington).

(2) J. Varma et C. E. Mandeville, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 977; D. D. Bornemeier, L. D. Ellsworth, C. E. Mandeville et V. R. Potnis, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. 740.

(3) J. L. Burkhardt, E. J. Winhold et T. H. Dupree, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 199.

(4) V. V. Rao, V. Lakshminarayna et S. Inanananda, *Nucl. Phys.*, 51, 1964, p. 442.

(5) De l'ordre de 10^3 coups/mn pour $T_0 = 1$ MeV, 1 mn après une irradiation de 2 h sous 1 mA, avec cible d'or « épaisse ».

(6) W. C. Miller et B. Waldman, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 425.

(7) E. J. Schillinger, B. Waldman Jr et W. C. Miller, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 320.

(8) B. T. Chertok, d'après E. Guth, Exposé au Congrès de Physique nucléaire, Paris, juillet 1964.

(9) D. Strominger, J. M. Hollander et G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 585.

(10) W. Heitler, *The quantum theory of radiation*, Oxford, 3e édition, 1954, p. 245 et 246.

(11) J. L. Burkhardt, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 192.

(12) Les coefficients d'affaiblissement « électroniques » ont été pris dans la circulaire no 583 du National Bureau of Standards, ou calculés de manière analogue.

(13) La section efficace intégrée est reliée à $(g\Gamma_a)$ par : $\int \sigma_m(E)\, dE = \lambda^2/4 (g\Gamma_a)\, \Gamma_m/\Gamma$, où λ est la longueur d'onde correspondant à l'énergie E_a, et où Γ_m est la largeur partielle du niveau d'activation par rapport au niveau métastable. Les expériences de photoactivation et de self-absorption, permettent donc aussi d'estimer Γ_m/Γ.

(14) S. A. Moszkowski, in *Beta- and gamma-ray spectroscopy*, K. Siegbahn, North Holland Publishing Co, Amsterdam, 1955, chap. XIII.

(15) D. Wilkinson, in *Nuclear spectroscopy*, partie B, Fay Ajzenberg-Selove, Academic Press, New-York, 1960, p. 852.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Désionisation des solvants polaires par électrodialyse.* Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons montré au cours d'un travail récent combien l'étude directe des propriétés électriques des liquides polaires dépend de l'efficacité des moyens d'épuration ionique mis en œuvre, la grande conductibilité habituelle de ces liquides étant due à la présence inévitable d'impuretés électrolytiques.

Tandis que les procédés classiques de purification se sont toujours révélés insuffisants, la désionisation par élution sur résines échangeuses d'ions a permis de réaliser des progrès considérables et d'atteindre dans tous les cas des résistivités remarquablement élevées, parfois même les valeurs mesurées coïncident sensiblement avec la résistivité limite répondant à une pureté ionique parfaite (cas de l'eau et des premiers termes de la série aliphatique des alcools). Les mesures effectuées dans ces conditions de haute pureté ont rendues caduques les valeurs trop élevées de conductibilité attribuées antérieurement à la plupart des liquides polaires et ont montré l'inexistence de nombreux mécanismes proposés dans le passé pour expliquer l'origine des charges électriques responsables de leur conduction. Les liquides les mieux purifiés doivent encore être considérés comme des solutions électrolytiques idéales dont les ions résultent soit de la propre dissociation du liquide, soit de celle des dernières traces d'impuretés ionisables.

Si l'efficacité des échangeurs synthétiques est très grande, il n'en demeure pas moins qu'elle est limitée et laisse dans le cas des liquides extrêmement peu ionisés, nitrobenzène, acétonitrile, une conduction résiduelle nullement spécifique du liquide. Pour cette raison seule, la recherche de procédés plus efficaces s'impose, mais il en est une autre aussi impérative. En effet, l'étude des caractéristiques électriques du liquide à l'aide d'électrodes métalliques inattaquables met en évidence, d'une façon générale, la disparition rapide du comportement ohmique du liquide purifié lorsqu'il est soumis à des champs électriques élevés, le courant croissant toujours bien plus vite que le champ moyen appliqué. En dépit de l'épuration subie, le liquide devient donc conducteur. Difficile à reproduire quantitativement, ce phénomène est très important et empêche toute expérimentation sérieuse sous champ intense. L'accumulation de gros ions au voisinage des électrodes est vraisemblablement à l'origine de ces perturbations comme en témoigne l'existence d'importantes charges d'espace rendant le champ fortement inhomogène.

Une élimination plus complète des impuretés ioniques aura donc pour conséquence d'accroître les résistivités mesurées en champ faible et surtout

de les maintenir en champ intense. Dans ces conditions seulement on peut espérer que l'étude du comportement électrique spécifique du liquide soit possible.

Nous avons entrepris pour répondre à ce double but, d'élaborer une méthode d'électrodialyse en milieu organique mettant à profit la grande sélectivité ionique des membranes hémiperméables. Les résistivités obtenues précédemment à l'aide de résines échangeuses d'ions ont été retrouvées dès les premiers essais avec une facilité accrue et cela, même lorsque le liquide épuré se trouve soumis dans l'électrodialyseur à des champs voisins du claquage. Ces faits nouveaux montrent que la conductibilité élevée observée entre électrodes métalliques n'est pas spécifique du liquide et doit être attribuée à des causes perturbatrices, très probablement des charges spatiales dues à des ions difficiles à neutraliser, qui sont éliminés par les membranes électrodialysantes.

Le procédé d'électrodialyse est simple : il consiste en une électrolyse pratiquée à travers deux diaphragmes poreux séparant un compartiment central de deux compartiments latéraux où se trouvent placées les électrodes. Si les diaphragmes introduits possèdent un caractère de sélectivité ionique notable, facilitant préférentiellement le passage des ions d'une certaine polarité, le dispositif représenté sur le schéma suivant, doit en principe aboutir à la désionisation parfaite du liquide médian.

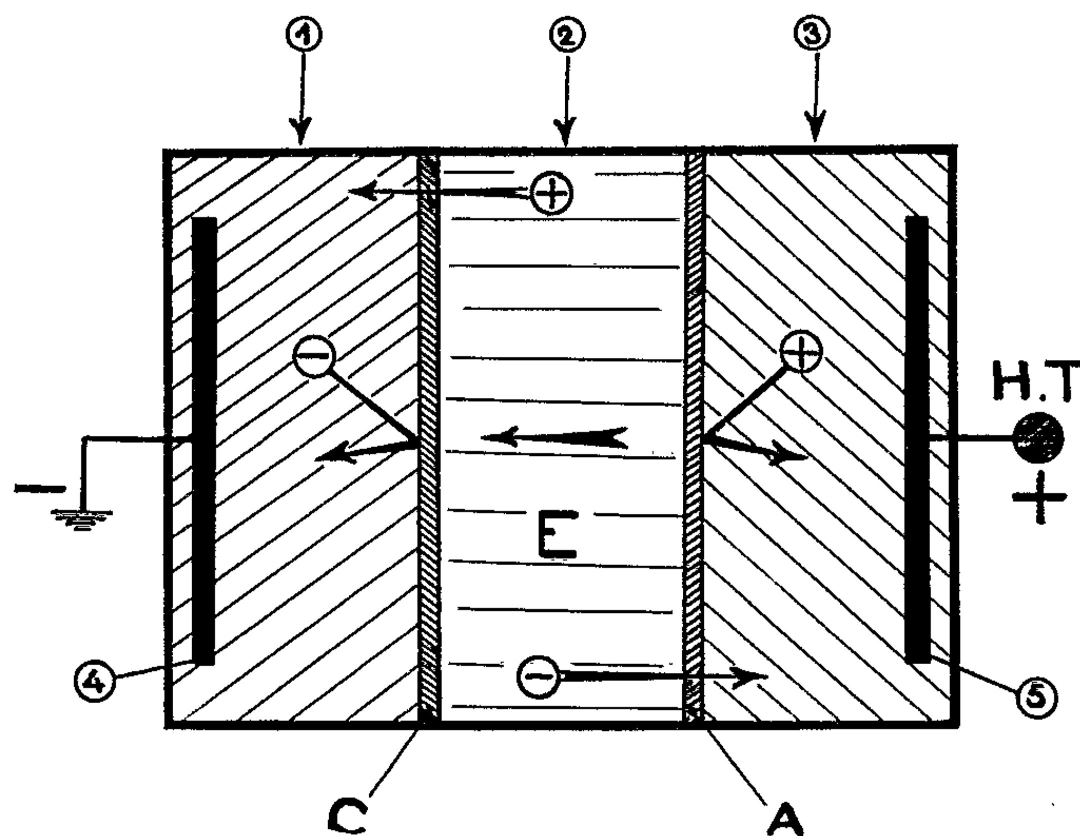


Schéma de fonctionnement d'un électrodialyseur à trois compartiments.

1, compartiment cathodique; 4, cathode; C, membrane acide perméable aux cations; 2, compartiment central d'épuration; 3, compartiment anodique; 5, anode; A, membrane basique perméable aux anions.

Dans le cas particulier des liquides diélectriques, l'électrodialyse représente un perfectionnement du procédé très ancien dit « épuration électrique » dont l'efficacité réelle est réduite par les réactions secondaires aux électrodes qui remettent des ions constamment en solution. Les

diaphragmes mis en place empêchent le retour vers le compartiment central des ions situés près des électrodes.

Le corps de l'appareil est taillé dans du téflon massif, sa capacité totale est voisine de 100 cm^3. Les électrodes sont en platine pur. L'utilisation comme diaphragmes de membranes synthétiques hautement sélectives (membranes du type AMF, A 60 et C 60) nous a permis de faire passer la résistivité de liquides tels que l'acétone, l'acétonitrile ou le nitrobenzène de 10^6 à 10^{11} et même $10^{12}\Omega$.cm après un temps d'épuration qui est compris entre quelques minutes et quelques heures selon l'état de propreté initiale de l'ensemble de l'appareil. Nous avons trouvé d'autre part qu'il ne convient pas d'introduire d'électrolyte dans les compartiments latéraux comme cela se fait dans l'électrodialyse industrielle des solutions aqueuses, bien au contraire, les résultats les meilleurs s'obtiennent en utilisant un solvant polaire soigneusement déshydraté et distillé, qui peut d'ailleurs être de même nature que le liquide médian à purifier.

L'électrodialyse est d'autant plus rapide que le courant traversant la cellule (et par suite la tension totale appliquée aux trois compartiments) sont élevés. La distance entre membranes étant de 1 cm, les tensions mises en jeu ont été portées jusqu'à 100 000 V en plaçant l'électrodialyseur sous atmosphère de fréon pour éviter les effluves externes. Dans tous les cas, la répartition des potentiels déterminée à l'aide d'un électromètre, montre que la quasi-totalité de la tension ($> 99\%$) se trouve supportée par le liquide pur situé au centre. La cellule d'électrodialyse représente alors un condensateur dont le diélectrique n'est autre que le liquide médian devenu isolant, les armatures étant les membranes ellesmêmes. L'expérience réalise donc simultanément les deux opérations nécessaires à l'application permanente au liquide d'un champ intense :

1° L'épuration *in situ* capable de maintenir à un niveau extrêmement bas la concentration ionique résiduelle.

2° La réalisation d'un champ uniforme entre électrodes parallèles, très sensiblement égal au quotient de la tension par leur distance.

Des essais portant sur l'observation de l'effet électro-optique de Kerr dans ces liquides viennent confirmer cette dernière interprétation. L'absence de franges entre polariseur et analyseur croisés, constatée en lumière monochromatique, a prouvé en effet l'uniformité du champ, donc l'absence de charges d'espace macroscopiques au contact des membranes, même au-delà de 100 kV.cm^{-1} dans le nitrobenzène, alors que la biréfringence obtenue correspondait à une différence de marche de 20 longueurs d'onde. Parallèlement, les pertes électriques mesurées demeurent presque indépendantes de la tension appliquée. Par contre, entre électrodes métalliques, il apparaît au bout de quelques secondes jusqu'à 10 franges attestant un champ complètement inhomogène tandis que la résistivité mesurée du liquide baisse rapidement jusqu'au millième de sa valeur initiale.

Ces performances nouvelles permettent dès à présent d'envisager une étude approfondie du mode de conduction des liquides polaires, en régime permanent, depuis les champs très faibles jusqu'au champ disruptif.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Place Doyen Gosse, Grenoble.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'oxydation sur la susceptibilité hyperfréquence de noirs de carbone.* Note (*) de MM. **Alphonse Charlier** et **Pierre Taglang**, transmise par M. Louis Néel.

1. Introduction. — Dans une étude précédente [1] nous avons interprété la courbe de résonance paramagnétique hyperfréquence d'un noir de carbone HAF (le Philblack 0), oxydé à l'acide nitrique, comme la superposition de deux courbes de résonance (χ_1 et χ_2) approximativement lorentziennes (*fig.* 1). Elles ont même facteur de décomposition spectroscopique g, voisin de celui de l'électron libre ($g \simeq 2$).

Les variations de χ_1 (raie large) et χ_2 (raie étroite) en fonction de la température [2] nous ont permis de distinguer, dans un domaine de température compris entre 100 et 500°K :

— un paramagnétisme constant pour χ_1 explicable théoriquement en assimilant le noir de carbone à un semi-conducteur intrinsèque dont la distribution des niveaux d'énergie serait de la forme $n(E) = A|E|$, A étant une constante;

— un paramagnétisme obéissant à une loi de Curie Weiss pour χ_2, loi de la forme $\chi_2 = a/(T-\theta)$ avec $\theta \simeq 60°K$ pour les noirs de carbone Philblack 0 oxydés à l'acide nitrique.

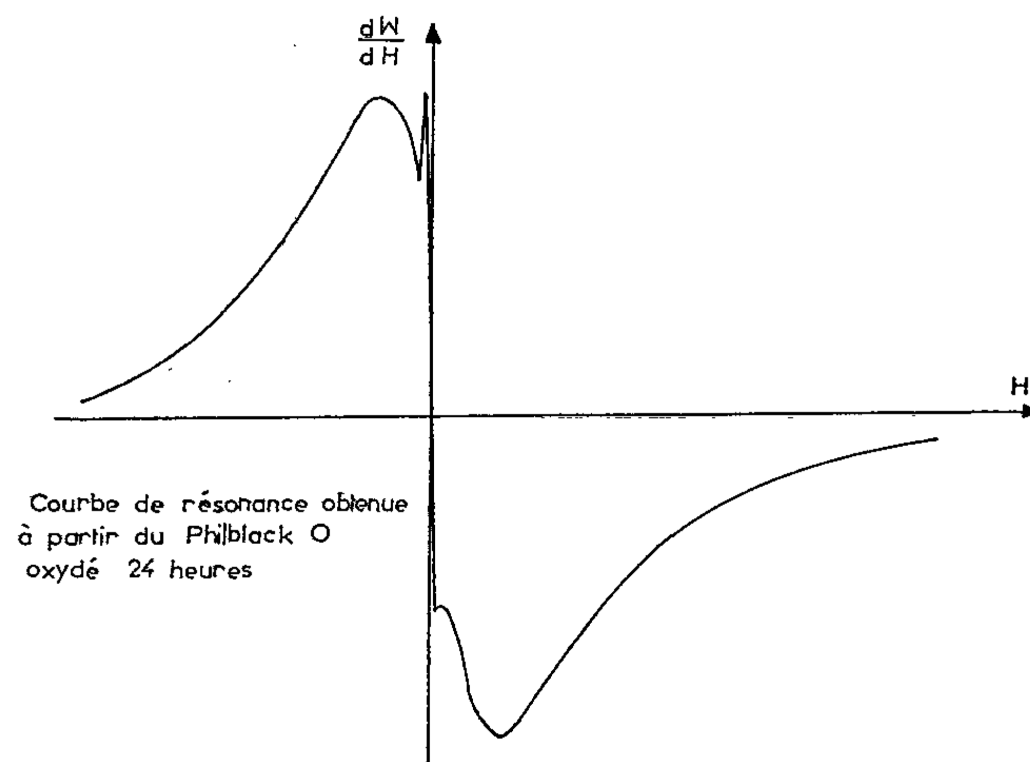


Fig. 1.

Pour préciser l'origine de χ_2 nous avons étudié l'influence de la nature des oxydants sur la susceptibilité hyperfréquence χ_2 des noirs de carbone.

Les noirs de carbone choisis en raison de leurs propriétés communes (surface spécifique $S = 100\ m^2/g$; diamètre des particules $D = 300$ Å; densité $d = 1,8$ dans le toluène) sont :

— un noir de carbone HAF : le Philblack 0 [3];

— un noir de carbone MPC : le sphéron 6 [4].

Les oxydants utilisés sont l'acide nitrique ([5]) et l'ozone en milieu sec ([6]).
Les préparations et traitements des échantillons ont été effectués par MM. E. Papirer, J. Lahaye, J. Schultz et G. Metzger au Laboratoire de M. J. B. Donnet à l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse.

2. Méthodes expérimentales. — Pour la raie fine χ_2, afin d'éviter les perturbations dues à χ_1, nous avons modifié les intensités des balayages des champs magnétiques continus et à 100 kc/s.

Les valeurs des susceptibilités χ_1 et χ_2 ont été calculées par la méthode du premier moment.

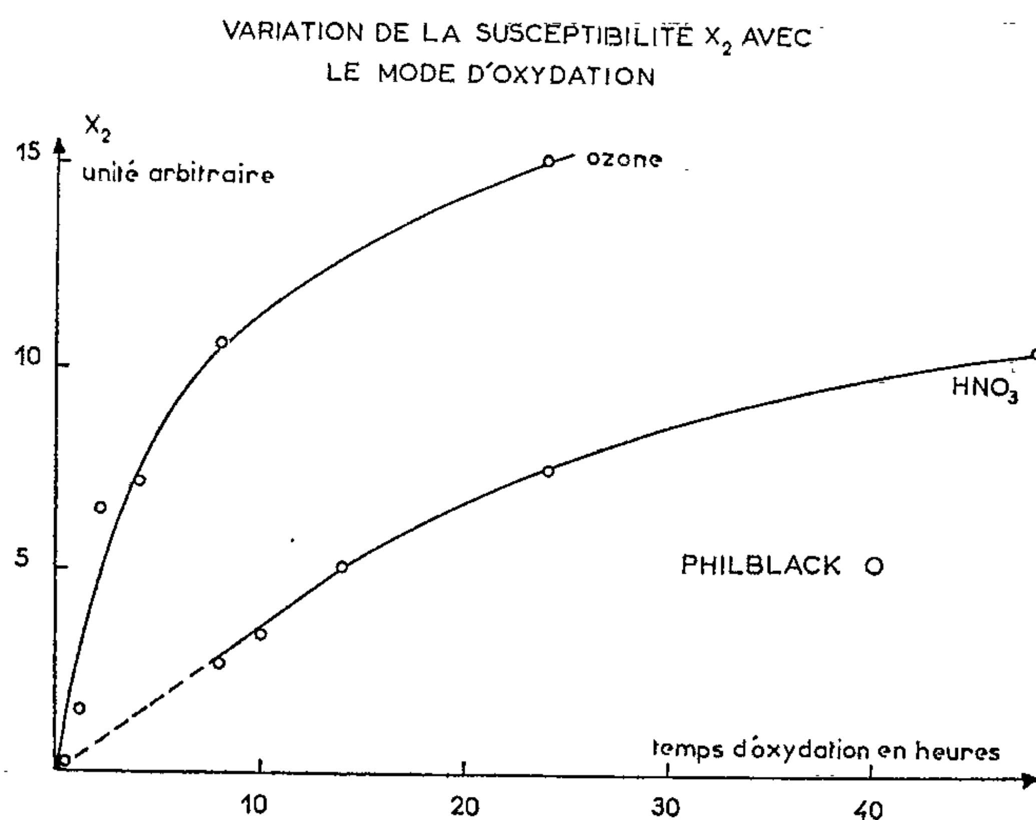


Fig. 2.

3. Résultats expérimentaux. — A. *Noir de carbone* HAF (*Philblack* 0).
1° *Oxydation à l'acide nitrique.* — Pour des temps d'oxydation inférieurs à 48 h nous avons constaté :

a. Raie large χ_1 : Sa forme (facteur de Landé, surface, largeur de raie) n'est pas affectée par la durée du traitement; elle est identique à celle obtenue pour le Philblack 0 non oxydé ($g \simeq 2{,}002$ et $\Delta H = 88$ gauss).

b. Raie étroite χ_2 : La susceptibilité hyperfréquence χ_2 correspondante croît avec le temps d'oxydation ainsi que le montre la figure 2. La forme de la courbe reste lorentzienne.

Le facteur de décomposition spectrale ($g \simeq 2{,}002$ identique à celui de χ_1) et la largeur de raie ($\Delta H = 4$ gauss) ne varient pas de façon mesurable pour des temps d'oxydation inférieurs à 48 h.

2° *Oxydation à l'ozone.* — *a. Raie large* χ_1 : La forme reste identique à celle du Philblack 0 non traité. La susceptibilité hyperfréquence χ_1, n'est pas affectée par le traitement d'oxydation.

b. Raie étroite χ_2 : Les variations de χ_2 sont semblables à celles observées après traitement à l'acide nitrique. La vitesse de réaction est cependant nettement plus grande (*fig.* 2) dans le cas de l'ozone. Le facteur g

et la largeur de raie sont identiques à ceux trouvés pour χ_2 par traitement à l'acide nitrique et indépendants du traitement d'oxydation.

B. *Noir de carbone* MPC (*sphéron* 6). — Comme le Philblack 0, il a été oxydé à l'acide nitrique et à l'ozone. Les conclusions sont identiques.

— χ_1 n'est pas affecté par l'oxydation, sa largeur de raie est de 6 gauss;

— χ_2 augmente avec le temps d'oxydation et a la même largeur de raie (4 gauss) que celle observée sur le Philblack 0.

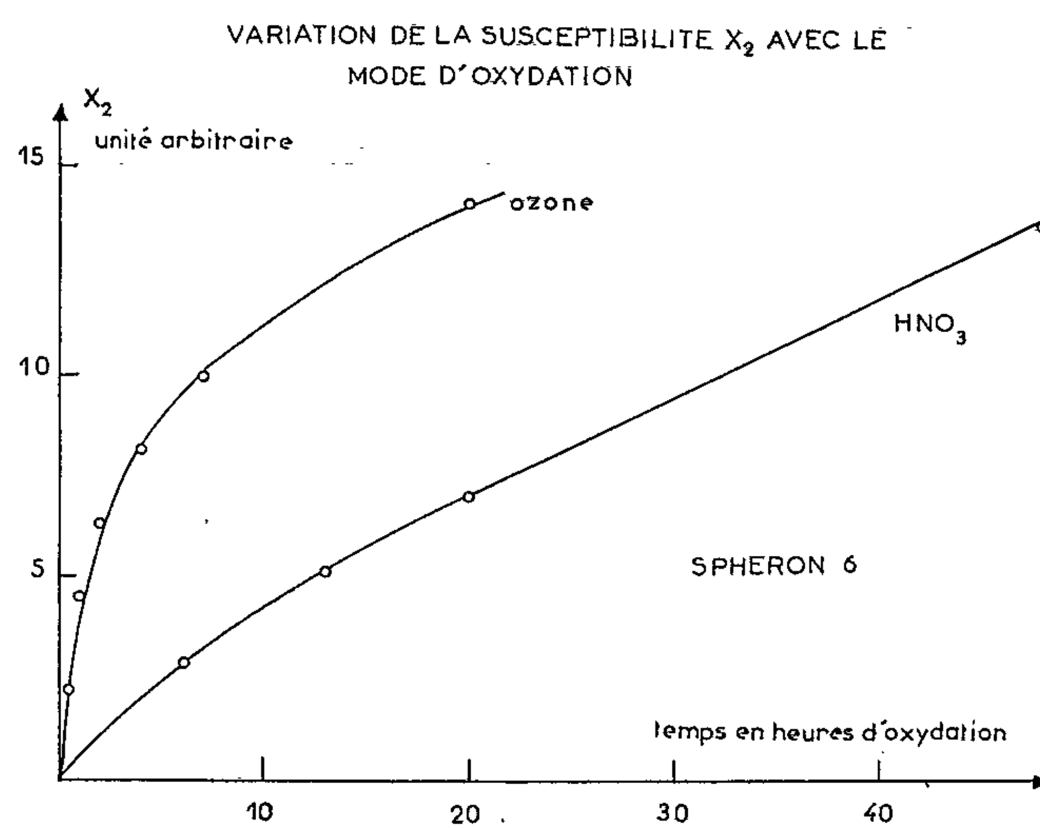


Fig. 3.

Il résulte de cette étude que l'oxydation à l'acide nitrique ou à l'ozone provoque la création de centres paramagnétiques nouveaux, centres qui sont responsables de la raie étroite χ_2 caractérisée par sa largeur de raie $\Delta H = 4$ gauss (et $g \simeq 2{,}002$).

Les noirs de carbone oxydés à l'air (Sterling F. T. oxydés jusqu'à 40 % en poids) ne présentent pas par contre cette raie caractéristique.

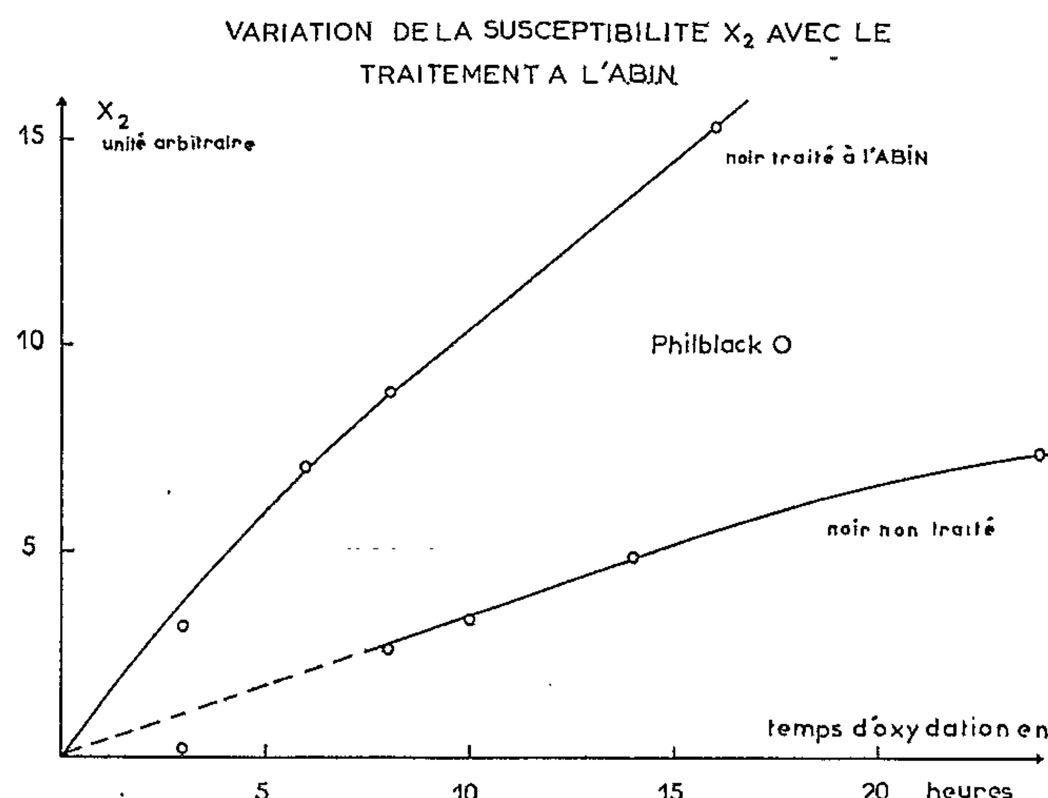


Fig. 4.

Les noirs de carbone traités au 2.2-azobis-isobutyronitrile, qui produit par décomposition thermique des radicaux nitriles isobutyriques, présentent aussi cette raie étroite χ_2.

C. *Action de l'azobis-isobutyronitrile sur le Philblack 0 oxydé.* —

1° *Raie large* χ_1 : Elle n'est pas affectée par le traitement. La forme de la raie reste constante.

2° *Raie étroite* χ_2 : Les variations thermiques, effectuées sur un noir Philblack 0 oxydé 14 h à l'acide nitrique pur traité à l'azobis-isobutyronitrile (A. B. I. N.), montrent que χ_2 suit une loi de Curie-Weiss analogue à celle des noirs oxydés mais non traités à l'A. B. I. N. ($\theta \simeq 65$°K).

La figure 3 montre que la raie χ_2 est exaltée par l'action de l'A. B. I. N.

Ces résultats sont en accord avec les observations de Spackmann ([7]) qui avait constaté une légère augmentation des centres dans les noirs de carbone traités à l'A. B. I. N.

4. Conclusion. — Nous pouvons conclure, après cette étude, que l'oxydation provoque la création de nouveaux centres paramagnétiques sur les noirs de carbone. Ces nouveaux centres ne sont dus, ni aux impuretés provenant de la fabrication des noirs, car χ_2 augmente avec le temps d'oxydation, ni aux composés paramagnétiques de l'azote, puisque l'oxydation à l'ozone donne des résultats analogues à ceux obtenus par traitement nitrique.

Le fait qu'une oxydation à l'air (jusqu'à 40 % en poids) n'entraîne pas la création de radicaux responsables de χ_2, semble indiquer qu'il y a eu apparition d'un nouveau type de liaison.

Nous pensons que l'oxygène atomique des oxydants se loge entre les plans graphitiques et entre en liaison résonante avec les carbones voisins. Une étude de χ_1 et χ_2, en fonction des H. T. T. devrait nous permettre de confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) A. Charlier, H. Danan et P. Taglang, *Rev. gén. Caout.*, 41, 1964, p. 423.
([2]) A. Charlier et P. Taglang, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2203.
([3]) F. Heuber, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1961.
([4]) J. Lahaye, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1964.
([5]) J.-B. Donnet et G. Henrich, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3230 et 3341; *Rev. gén. Caout.*, 36, 1959, p. 1017.
([6]) E. Papirer, *Thèse Ingénieur-Docteur*, 1962.
([7]) J. C. Spackmann, Communication privée.

(*Collège Scientifique Universitaire de Mulhouse, rue des Frères Lumière, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

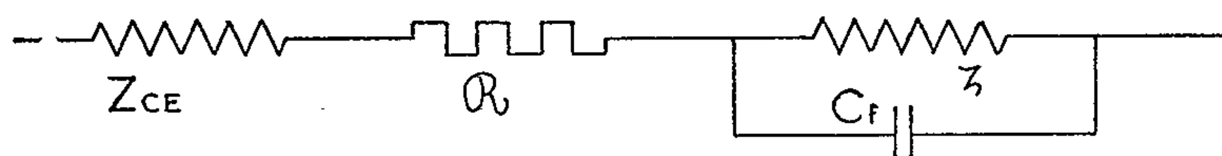
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la cinétique des électrodes à gaz poreuses par mesure d'impédance* [1]. Note (*) de MM. **René Coffre** et **Georges Feuillade**, transmise par M. Maurice Ponte.

Une Note précédente [2] a montré qu'une analogie entre électrode poreuse et câble électrique permet de déterminer les éléments faradiques d'une électrode à gaz. Utilisant les résultats d'études précédentes [[3], [4], [5]], on interprète les variations de ces éléments faradiques en fonction de la fréquence du courant alternatif débité par l'électrode. Pour l'électrode à hydrogène les parties réelles et imaginaires de l'impédance faradique varient linéairement en fonction de $\omega^{-1/2}$, résultat qu'on peut prévoir théoriquement. Nous n'avons pas trouvé d'interprétation simple des résultats expérimentaux obtenus pour l'électrode à oxygène.

Dispositif expérimental, caractéristiques des électrodes étudiées. — La cellule de mesure est réalisée en téflon; l'électrode étudiée est du type à trois couches de porosités différentes [6]. La contre-électrode est constituée par une feuille de platine poli. L'électrolyte utilisé est la potasse 3 N. Les potentiels sont pris par rapport à une électrode de référence mercure-oxyde rouge de mercure; les mesures sont effectuées à la température du laboratoire.

L'impédance totale de la cellule est mesurée à l'aide de l'impédance-mètre AN-BF-1 D réalisé par l'Électronique appliquée. Cet appareil permet de lire directement le module et l'argument de la grandeur complexe Z. Nous avons opéré avec des tensions sinusoïdales dont l'amplitude variait de 5 à 10 mV eff. Le générateur, incorporé à l'appareil, permet de travailler entre 20 et 2.10^5 Hz. Un accumulateur alcalin impose à l'électrode une tension continue de polarisation. Les électrodes sont en nickel activé par un dépôt chimique de métal noble (platine pour l'hydrogène, or pour l'oxygène). L'aire frontale de ces électrodes est de l'ordre de 3 mm². Une série de manipulations basées essentiellement sur la porosimétrie au mercure et sur des mesures conductimétriques [6] nous a permis de définir les différents paramètres géométriques de notre corps poreux. Le spectre de porosité présente un pic très pointu, ce qui permet d'assimiler la structure de la couche noyée par l'électrolyte à un ensemble de pores cylindriques, parallèles, de longueur l, de rayon r, avec $l = 10^{-2}$ cm et $r = 10^{-4}$ cm. Les mesures de conductimétrie donnent une porosité de 30 % et un facteur de tortuosité voisin de 1, ce qui justifie l'hypothèse de pores peu ramifiés. Indépendamment, des mesures effectuées sur des plaques de nickel poli nous ont conduits à adopter pour la capacité spécifique de couche double Γ une valeur moyenne de 20 μF/cm².

Calcul des éléments faradiques à partir de l'impédance globale. — Il a été établi précédemment [2], que la pseudo-impédance de la cellule peut se schématiser de la façon suivante :



Z_{CE} étant l'impédance de la contre-électrode, $\mathcal{R}$ la résistance de l'électrolyte, C_f la capacité frontale de couche double de l'électrode et ζ l'impédance de Ns pores en parallèle. Nous avons :

$$C_f = \Gamma s(1 - P), \qquad \zeta = \frac{\zeta_p}{Ns}, \qquad N = \frac{P}{\pi r^2};$$

s, aire frontale apparente de l'électrode;
ζ_p, impédance d'un pore;
N, densité de pores par unité de surface frontale.

L'expérience montre qu'on peut négliger Z_{CE} si l'on a pris le soin de donner à la contre-électrode des dimensions suffisantes. $\mathcal{R}$ est mesurée directement à haute fréquence ($\simeq 10^5$ Hz); d'autre part, l'ordre de grandeur des résultats numériques montre qu'en négligeant C_f nous commettons pour $f = 10^3$ Hz une erreur de 2 % et pour $f = 10^4$ Hz de 6 % sur la détermination de ζ. Nous mesurons graphiquement ζ dans le plan complexe par simple soustraction de $\mathcal{R}$ et nous en déduisons ζ_p; nous définissons ensuite R et C, résistance et capacité réparties le long du pore : $C = 2\pi r\Gamma$ et $R = \rho/\pi r^2$, ρ étant la résistivité de l'électrolyte.

L'impédance d'un pore $\zeta_p(\omega)$ en régime sinusoïdal peut être obtenue directement à partir des équations électriques établies pour les câbles de transmission ([2]); on en déduit l'impédance de Grahame ζ_G :

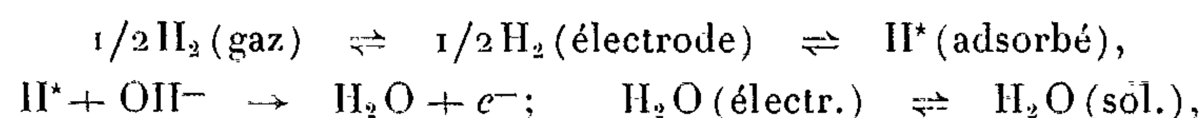
$$\zeta_G = \left(\zeta_p - \sqrt{\frac{R}{j\omega C}}\,\mathrm{th}\,\lambda l\right)\left(1 - \zeta_p\sqrt{\frac{j\omega C}{R}}\,\mathrm{th}\,\lambda l\right)^{-1}, \qquad \text{avec} \quad \lambda = \sqrt{jRC\omega}\,l.$$

Le terme thλl est obtenu directement sur l'abaque de Brown modifiée par Blondel.

L'équation donnant ζ_G est résolue graphiquement dans le plan complexe en effectuant les opérations vectorielles élémentaires (multiplications, soustractions puis divisions). Il est évident que la multiplicité de ces opérations nuit à la précision de la méthode. En particulier, pour $\omega > 10^3$, ζ devient petit par rapport à $\mathcal{R}$ et la définition de l'argument de ζ, donc de ζ_p, devient aléatoire.

ζ_G représente la « fermeture » de la ligne, c'est-à-dire la pseudo-impédance du pore au niveau du ménisque. Cette impédance se décompose en deux termes, un premier lié à une capacité de couche double, un second lié à la réaction électrochimique. Nous admettons qu'à basse fréquence ($f \leqq 10^3$ Hz) la couche double conserve une impédance importante et qu'ainsi le courant transmis par effet capacitif au niveau du contact triphasique est négligeable.

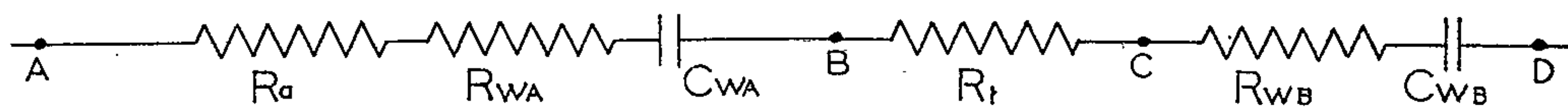
Résultats. — 1. Si nous admettons comme mécanisme de réaction probable pour l'oxydation de l'hydrogène, la suite des équations suivantes :



$$1/2\,H_2\,(\text{gaz}) \rightleftharpoons 1/2\,H_2\,(\text{électrode}) \rightleftharpoons H^*\,(\text{adsorbé}),$$
$$H^* + OH^- \rightarrow H_2O + e^-; \qquad H_2O\,(\text{électr.}) \rightleftharpoons H_2O\,(\text{sol.}),$$

nous pouvons reprendre les résultats de Tian Chao Wu ([3]) traitant ce mécanisme. Nous négligeons la diffusion des ions OH^- (solution concentrée de

potasse) et nous nous plaçons au potentiel d'équilibre. A basse fréquence le schéma proposé par l'auteur cité en référence se réduit à :



AB, impédance de concentration et d'adsorption de H_2; BC, résistance de décharge; CD, impédance de concentration de H_2O; R_a et R_t sont indépendants de ω; chaque élément affecté d'un indice w est proportionnel à $\omega^{-1/2}$:

$$R_w = \frac{1}{C_w \omega} = k\omega^{-\frac{1}{2}}.$$

Si $\mathrm{Re}(\zeta_G)$ et $\mathrm{Im}(\zeta_G)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de ζ_G nous avons :

$$\mathrm{Re}(\zeta_G) = R_a + R_t + R_{wA} + R_{wB} = R_a + R_t + (k_A + k_B)\,\omega^{-\frac{1}{2}},$$
$$|\,\mathrm{Im}(\zeta_G)\,| = (\omega C_{wA})^{-1} + (\omega C_{wB})^{-1} = (k_A + k_B)\,\omega^{-\frac{1}{2}}.$$

Les résultats expérimentaux (*fig.* 1) confirment ces prévisions théoriques puisque nous obtenons deux droites parallèles en traçant :

$$\mathrm{Re}(\zeta_G) = \varphi\left(\omega^{-\frac{1}{2}}\right) \quad \text{et} \quad |\,\mathrm{Im}(\zeta_G)\,| = \varphi'\left(\omega^{-\frac{1}{2}}\right).$$

Ces mesures ayant été effectuées au potentiel d'équilibre, il est probable que les variations de φ et φ' en $\omega^{-1/2}$ sont dues à l'adsorption. Toutefois on peut noter qu'une cinétique simple (décharge + diffusion) présentant un effet de concentration important (forte polarisation) donnerait des résultats analogues.

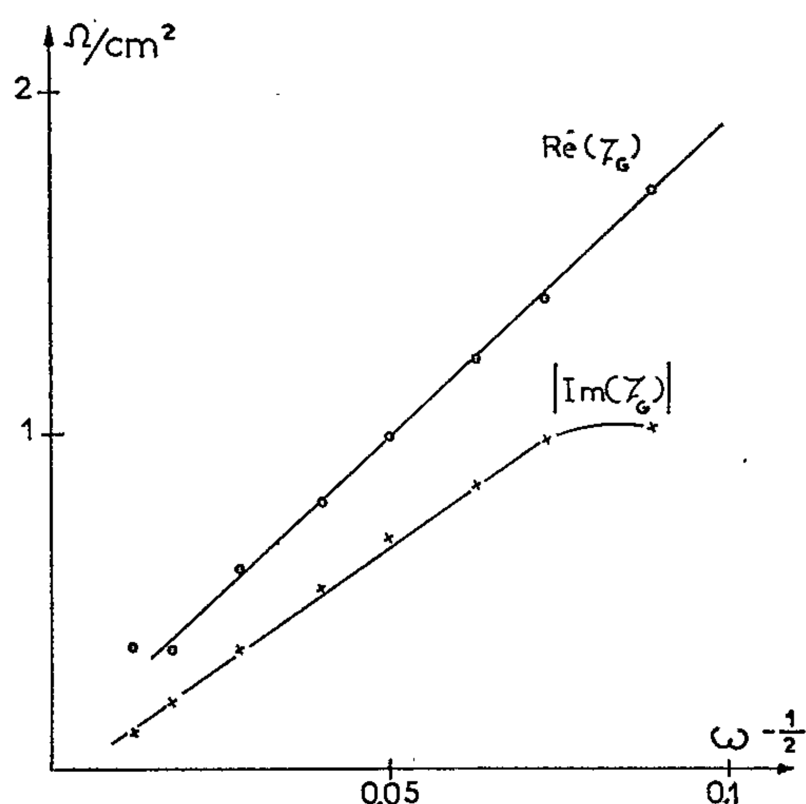


Fig. 1.

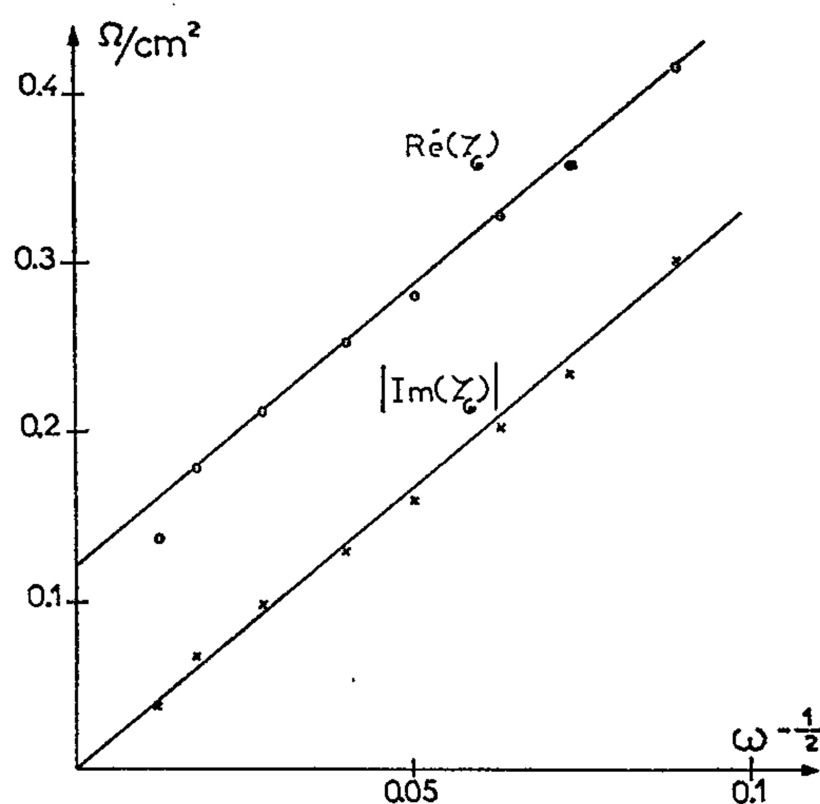


Fig. 2.

Fig. 1. — Électrode à hydrogène (potentiel d'équilibre).

Fig. 2. — Électrode à oxygène (potentiel d'équilibre).

La théorie ne permet pas de traiter simplement le cas d'une électrode polarisée; expérimentalement nous avons noté que le module de l'impédance croît avec la polarisation. Pour une polarisation $\eta = 200$ mV et en première approximation, on peut dire que φ et φ' restent proportionnels à $\omega^{-1/2}$; toutefois les pentes sont plus importantes que dans le cas du potentiel d'équilibre.

2. Il est reconnu depuis longtemps que l'eau oxygénée joue un rôle au cours de la réduction électrochimique de l'oxygène sur métal noble. Divers mécanismes ont été proposés [(7), (8)]; ils conduisent à une régénération catalytique de l'oxygène au niveau même de l'électrode. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour nos électrodes dorées (*fig.* 2) ne mettent pas en évidence un mécanisme simple. Des mesures effectuées sous des surtensions de 100 et 200 mV par rapport au potentiel d'équilibre nous ont montré que le module et l'argument de l'impédance sont, dans ce domaine de potentiel, indépendants de la polarisation continue de l'électrode. Cet ensemble de résultats pourra servir de base à une interprétation ultérieure.

(*) Séance du 2 novembre 1964.
(1) Étude faite sous contrat D.G.R.S.T. n° 62.014.
(2) G. Feuillade, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2786.
(3) H. Gerischer, *Z. phys. Chem.*, 198, 1951, p. 286.
(4) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1954.
(5) Tian Chao Wu, *Scientia Sinica*, 12, n° 7, 1963, p. 987.
(6) G. Feuillade, *J. Chim. phys.*, 1963, p. 613.
(7) S. Palous et R. Buvet, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1602.
(8) Blackburn et Lingane, *J. Electroanal. Chem.*, 5, n° 3, 1963, p. 216.

(*Compagnie Générale de T. S. F.,*
Centre de Recherches physicochimiques de Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Emploi des oxydes métalliques pour électrodes à oxygène poreuses à haute température en milieu de carbonates fondus* (1). Note (*) de M. **Georges Outhier**, présentée par M. Maurice Ponte.

L'utilisation de deux séries d'oxydes métalliques, les uns isolants, les autres conducteurs, permet la réalisation de matrices poreuses et d'électrodes à oxygène pour les piles à haute température.

Les différents procédés de préparation sont examinés et les propriétés électriques et électrochimiques des différents matériaux sont exposées ainsi que les résultats obtenues avec des électrodes à oxygène.

Le problème des piles à combustibles à haute température conduit à l'utilisation d'oxydes métalliques présentant des propriétés différentes suivant leur emploi et qu'on peut répartir en deux groupes : d'une part, les oxydes isolants, utilisés pour la matrice poreuse destinée à contenir les électrolytes fondus; d'autre part, les oxydes conducteurs formant la partie active de l'électrode.

1. Préparation des éléments. — 1.1. *Le support.* — On fait appel à des oxydes réfractaires et principalement le spinelle $MgAl_2O_4$ dont le comportement en présence de l'électrolyte fondu (eutectique Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3) est satisfaisant. La matrice poreuse est obtenue par frittage du spinelle. Dans un premier temps, nous nous sommes orienté vers un support à double porosité comprenant une microporosité localisée dans les grains eux-mêmes et une macroporosité fournie par les espaces intergranulaires qu'on pouvait augmenter par l'introduction d'espaceurs. La porosité globale de tels supports était élevée mais, par contre, la porosité déterminée par conductimétrie était faible, le facteur de tortuosité ayant une valeur élevée.

Cette technique a été abandonnée au profit de la technique actuelle à porosité régulière sans espaceurs, qui, sans augmentation du volume relatif de la microporosité, améliore le facteur de tortuosité sans porter préjudice à la solidité mécanique de l'ensemble.

1.2. *Les électrodes.* — Les semi-conducteurs composés d'oxydes mixtes de métaux de transition sont actuellement à la base de nos recherches sur les nouveaux catalyseurs à O_2; leur sélection a été établie, indépendamment de la corrosion, en fonction de trois facteurs : le type du matériau, sa conductibilité électrique et son activité électrochimique. L'induction de valence (2) par écart stœchiométrique et défauts cristallins ou par mélange d'oxydes de valences différentes donne lieu à des transferts d'électrons entre cations de valences différentes ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e^-$). On peut diminuer ainsi la résistivité de NiO, par exemple, par addition de Li_2O; de même, les séries de mélanges binaires ordonnés et particulièrement les spinelles présentent des résistivités assez basses. D'après Wolkenstein (3), les réactions peuvent être classées en deux catégories *n*

ou *p* suivant qu'elles sont accélérées par les semi-conducteurs *n* ou *p*. La réduction de O_2 est généralement classée parmi les réactions *n* [4].

Le choix des catalyseurs se fera donc par l'étude des matériaux en fonction :

a. de leur conductibilité qui devra être faible;

b. de leur activité catalytique dans le cadre électrochimique;

c. de la corrosion qui sera la plus faible possible;

d. de leur domaine de stabilité en température.

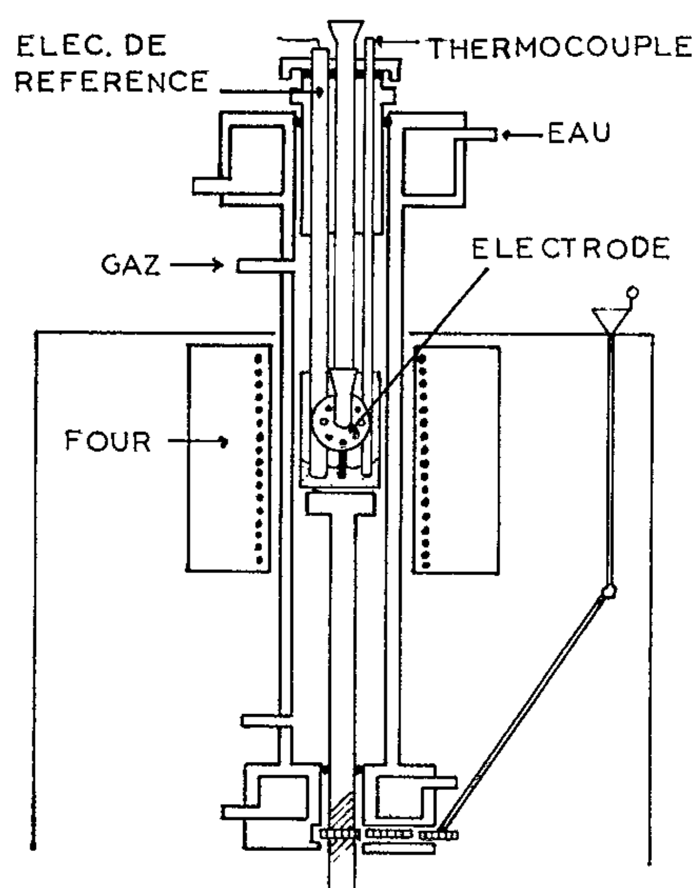


Fig. 1.

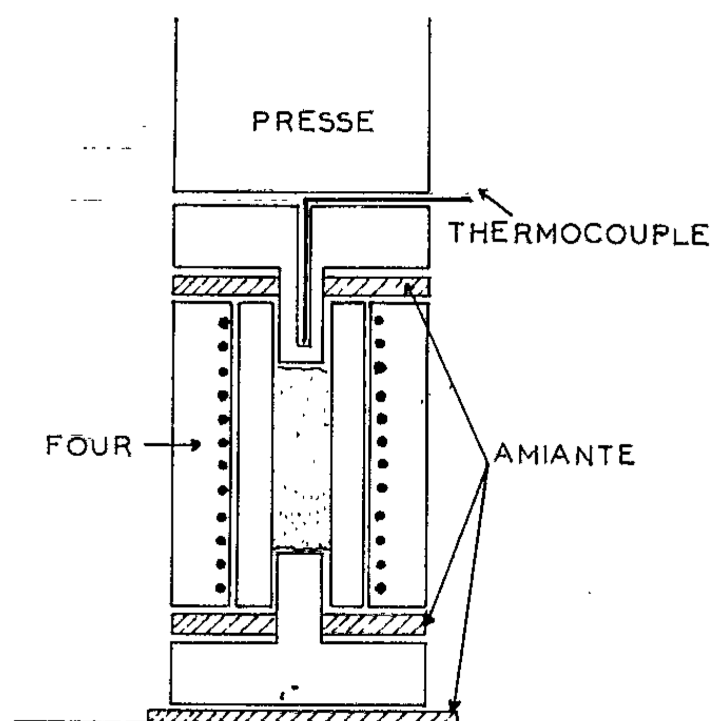


Fig. 2.

Dans le présent nous avons retenu les oxydes des métaux de transition suivants : Cr, Mn, Ni, Fe, Co, et les composés définis mixtes ainsi que leurs solutions solides.

1.2.2. *Préparation des électrodes.* — *a. Oxydes mixtes à composition définie obtenus par calcination de sels métalliques syncristallisés :*

Série Ni^{II} Co^{III} : Les différents termes de cette série définis par le rapport atomes Ni-atomes Co sont obtenus à partir des nitrates calcinés à 750°C, après une décomposition à 350°, afin de former l'oxyde de cobalt trivalent, car les oxydes mixtes xNiO $(1-x)$ CoO obtenus à température plus élevée sont généralement très résistants. Pour les essais sur électrode, nous n'avons utilisé que le spinelle Co_2O_3NiO.

Série Ni^{II} Fe^{III} : Ces composés sont préparés d'une manière identique, mais recuits à 1200° plusieurs heures. Nous n'avons conservé pour nos essais que le spinelle Fe_2O_3NiO.

b. Oxydes simples dopés : Fe_2O_3 dopé par TiO_2 et NiO dopé par Li_2O. Les sels de nickel et de lithium ne syncristallisent pas et se décomposent à des températures différentes. Le recuit s'effectue à 1200° et dans le cas de NiO dopé, la résistivité varie en fonction de la durée, même en présence

d'une atmosphère saturante de Li_2O. Utilisé dans les électrodes, cet oxyde dopé présente malheureusement après frittage une résistivité bien plus élevée que celle déterminée sur les poudres.

1.2.3. *Appareillages.* — Pour les mesures effectuées sur électrodes, on utilise un four dans lequel le déplacement d'un plateau solidaire d'un piston permet de faire affleurer le bain de carbonates fondus au niveau d'un capillaire fixé dans la matrice poreuse. L'électrode de référence est du type Rey et Danner. La figure 1 représente en coupe le schéma de l'installation.

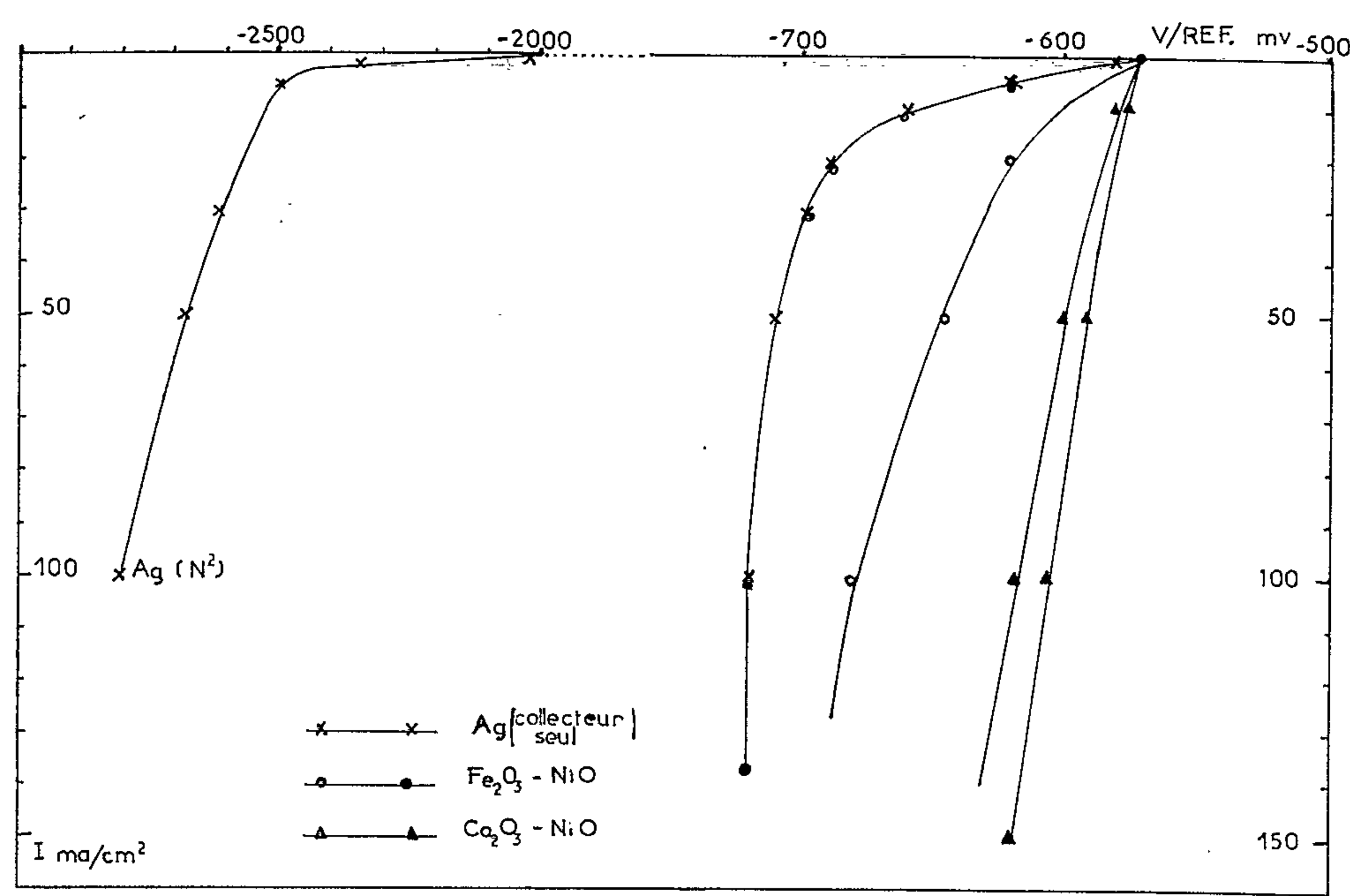


Fig. 3.

Les mesures électriques portant sur les résistances des poreux et les polarisations s'effectuent au pont de Kordesh complété par un voltmètre électronique Lemouzy. Par ailleurs, les résistivités des oxydes sont déterminées à l'aide du montage représenté sur la figure 2. Les poudres sont comprimées sous une pression variable de 0 à 500 kg/cm² et peuvent être chauffées jusqu'à 700°C. La résistivité est mesurée au pont Philips à 1000 Hz.

3. Les résultats. — 3.1. *Les supports.* — Nous avons comparé dans le tableau I les porosités ouverte, conductimétrique et déduite des mesures de polarisation.

Tableau I.

Supports.	Porosité ouverte (%).	Porosité conductimét. (%).	Porosité déduite (%).	Facteur de tortuosité.
Avec espaceurs	50	5	8	6 à 10
Actuels sans espaceurs	40	20	20	2

La structure actuelle apporte une nette amélioration de la conductibilité du support.

3.2. *Le matériau d'électrode.* — Le tableau II donne les valeurs des résistivités (en Ω.cm) pour différents oxydes en poudre à 700°C, certains échantillons ayant été comprimés avant le recuit.

TABLEAU II.

	Co_2O_3NiO.	Fe_2O_3—NiO.	NiO—Li_2O.	Fe_2O_3—TiO_2.
Poudre comprimée à 300 kg/cm²	0,85	140	0,96	–
Poudre non comprimée	0,95	106	1,18	12
Type de conductibilité	*p*	*p*	*p*	*n*

3.3. *Les électrodes.* — Les courbes de polarisations cathodiques à 700°C sans chute ohmique en présence d'un mélange gazeux $CO_2 + 1/2\,O_2$ sont rassemblées sur la figure 3. Nous avons fait figurer également la courbe de corrosion en azote du collecteur d'argent seul. L'effet de la grille d'argent dans les performances d'électrodes se trouve ainsi délimité.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(¹) Étude faite sous contrat D.G.R.S.T. n° 62.014.

(²) E. J. W. WERWEY, P. J. HAAJMAN, F. C. ROMEIJN et J. W. VAN OOSTERHOUT, *Philips Research Rep.*, 1950, p. 173-187.

(³) TH. WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*, Masson, Paris, 1961.

(⁴) G. FEUILLADE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1288 et 3958.

(Compagnie générale de T. S. F., Centre de Recherches physicochimiques de Dijon.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Enrichissement superficiel en argent des alliages antiques d'argent et de cuivre.* Note (*) de Mlle **Jeanne Condamin** et M. **Maurice Picon**, transmise par M. Georges Déjardin.

L'enrichissement superficiel en argent des alliages Ag-Cu provenant de fouilles, déjà signalé par divers auteurs [1], peut être mis en évidence par des méthodes d'analyse non destructives telles que la spectroscopie optique et la fluorescence X. On attribue généralement cet enrichissement à la corrosion (disparition du cuivre en surface), aux conditions de fabrication (ségrégations originelles) ou à une évolution au cours du temps (résultant, en particulier, de diffusions très lentes).

Des analyses superficielles de monnaies antiques [2] ont été effectuées par fluorescence X (une centaine d'opérations) et par spectrographie d'étincelle (observations beaucoup plus nombreuses); elles ont permis de tracer, *dans les deux cas*, la courbe donnant le titre superficiel *moyen* en fonction du titre global déterminé chimiquement sur une fraction du flan monétaire (*fig.* 1). Pour la fluorescence, les conditions expérimentales étaient les suivantes : anticathode de tungstène, 45 kV, 15 mA, raies K_α des deux métaux, l'angle α des faisceaux incident et émergent avec le plan de l'échantillon étant égal à 10° ou à 60°. Les déterminations spectrographiques portaient sur une étincelle condensée obtenue, entre la surface de l'alliage et une tige de carbone, à l'aide d'un transformateur donnant 15 kV et d'une capacité de 0,003 μF, sans introduire dans le circuit aucune self-inductance additionnelle.

La dispersion des titres superficiels en argent, correspondant à un titre global donné (peu différent du titre « profond »), n'est pas conforme à une répartition de Gauss. Avec les alliages dont le titre global est compris entre 400 et 600/1000, les 2/3 des valeurs obtenues par fluorescence ($\alpha = 10°$) s'écartent de ± 15 % au plus du titre superficiel moyen; les différences sont moins grandes si l'on considère les analyses spectrographiques. Dans leur ensemble, les résultats montrent bien qu'il existe une relation entre les titres superficiels et profonds. Parmi les causes multiples de l'enrichissement en surface, on doit donc s'attacher en premier lieu à celles qui, comme l'oxydation du cuivre (très importante pour les alliages antiques), peuvent conduire à une telle relation.

D'une manière générale, la couche oxydée est assez mince, son épaisseur étant, le plus souvent, inférieure à 50 μ. En outre, sa formation paraît être plus ou moins liée à une corrosion électrochimique produisant une *mise en relief* de l'argent, quoique celle-ci puisse résulter partiellement de traitements subis par les monnaies après leur découverte. Une couche oxydée épaisse, analogue à celle qui serait due à la corrosion sèche, a été observée au microscope (*fig.* 2) dans 20 % environ des cas. Il y a *toujours*

formation de l'oxyde Cu_2O, d'après le diagramme de diffraction X en transmission. La texture de l'alliage est sensiblement conservée, bien qu'il se produise parfois des ségrégations locales importantes. L'oxydation profonde a pour conséquence une élévation du titre global, par rapport au titre à l'origine. L'existence de cavités formées aux dépens du cuivre entraîne une différence encore plus grande. On rencontre fréquemment des corrosions de ce genre lorsque la teneur en cuivre est supérieure à celle de l'eutectique. L'étude de ces phénomènes étant en cours, on se bornera ci-dessous à une brève discussion des résultats analytiques faisant l'objet de la figure 1.

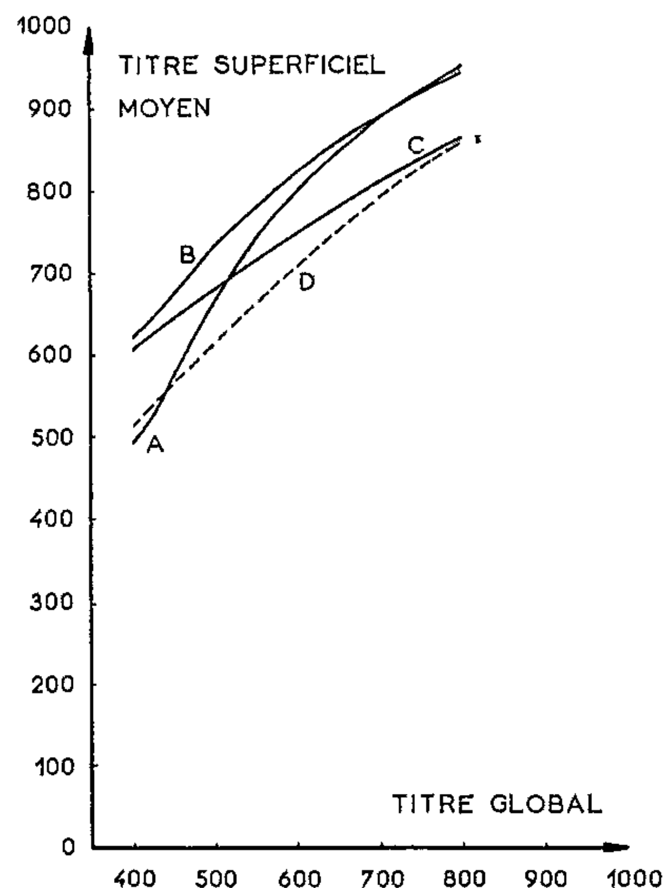


Fig. 1.

A, spectrographie; B, fluorescence X, $\alpha = 10°$; C, fluorescence X, $\alpha = 60°$; D, enrichissement dû seulement à l'oxydation.

Fluorescence X. — L'épaisseur de la couche analysée est, en ce qui concerne l'émission du cuivre, limitée principalement par l'absorption due à l'argent. Avec les alliages étudiés, dont le titre est supérieur à 400/1000, cette épaisseur ne doit guère dépasser 10 μ pour les titres les plus bas; elle doit être encore plus faible pour les titres élevés. Dans ces conditions, la transformation du cuivre en oxyde Cu_2O jusqu'à une profondeur d'une dizaine de microns suffit pour qu'on observe un enrichissement au moins égal à celui qui, résultant simplement du remplacement du métal par le même volume d'oxyde, est représenté par la courbe D. En fait, les valeurs expérimentales de l'enrichissement moyen dépassent plus ou moins les valeurs indiquées par cette courbe. L'influence de l'incidence du rayonnement, peu marquée pour les titres faibles, devient très importante aux titres élevés. L'écart croissant des courbes B et C s'explique par les dimensions des grains de cuivre qui, aux titres les plus bas, sont supé-

rieures à l'épaisseur de la couche soumise à l'analyse; ce sont alors les gros grains de la surface qui interviennent dans l'émission du cuivre. La taille des grains de cuivre diminue lorsque la teneur en argent augmente; on peut donc prévoir que le rôle des grains superficiels, qui s'amoindrit de plus en plus sous l'incidence $\alpha = 60°$, demeure prépondérant pour $\alpha = 10°$. Or, la mise en relief de l'argent par corrosion provoque un enrichissement qui, dû à l'élimination superficielle de la phase riche en cuivre, vient s'ajouter à celui qui résulte de l'oxydation. D'après les mesures, cet enrichissement supplémentaire serait important, mais il ne peut guère se manifester aux titres élevés pour $\alpha = 60°$. Il faut tenir compte également du cuivre présent dans la phase riche en argent; sa disparition en surface,

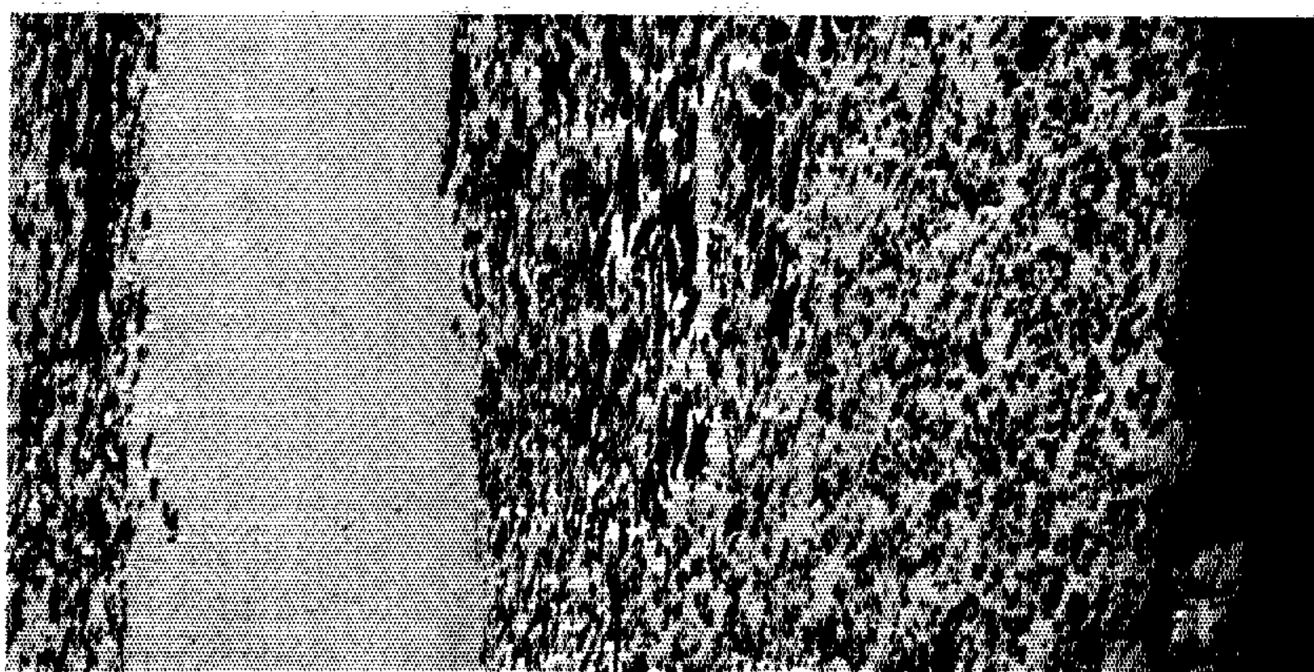


Fig. 2. — Alliage à 500/1000, sans attaque métallographique (G × 70).

accompagnée d'une recristallisation de l'argent, doit se faire sentir notablement sous l'incidence rasante et aux titres élevés.

Spectrographie. — En ayant recours à des échantillons susceptibles d'être détruits, on a cherché à mettre en évidence l'influence de la transformation du cuivre en oxyde sur les résultats de l'analyse. A cette fin, on a utilisé des alliages antiques dont le cuivre de certaines portions était complètement oxydé. La comparaison des émissions Ag-Cu et Ag-Cu_2O montre que, dans le deuxième cas et les mêmes conditions expérimentales, la valeur absolue des intensités des raies *des deux métaux* s'accroît considérablement (dans un rapport de 2 à 4). On retrouve la même différence entre les spectres émis par la surface de nombreuses autres monnaies et par leur partie interne. D'autre part, le rapport des intensités des raies considérées (Ag et Cu) est multiplié par un facteur voisin de 1,7, ce qui correspond approximativement à la valeur calculée en admettant que le cuivre est entièrement remplacé par son oxyde Cu_2O dans la couche superficielle intéressée. Dans le domaine des titres assez bas, l'analyse spectrographique est, comme le montrent les courbes de la figure 1, peu sensible à la mise en relief de l'argent; il en est ainsi tant que le cuivre ne se

trouve pas, d'après l'examen métallographique, à l'intérieur de véritables « puits » dans la matrice d'argent.

D'autres phénomènes contribuent vraisemblablement à l'enrichissement, mais ils n'interviennent d'une manière importante que dans des cas exceptionnels. On peut citer notamment la diffusion de l'argent vers l'extérieur, dont la participation serait généralement minime. Cependant, on doit signaler une particularité de tous les flans donnant des résultats très aberrants : il s'est formé, par suite d'une forte corrosion, une couche superficielle compacte d'argent (*fig.* 3 et 4); l'observation microscopique

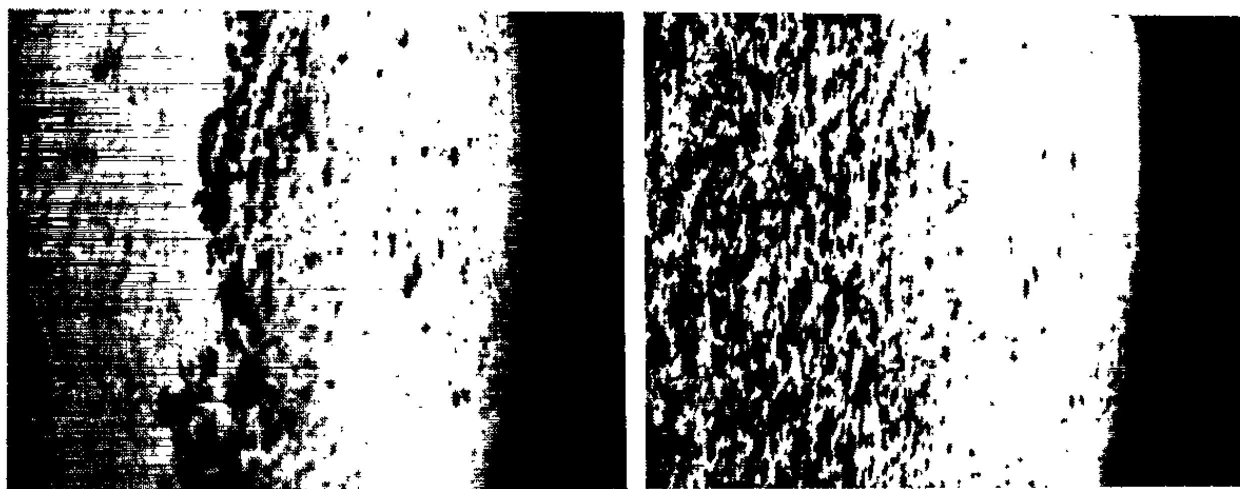


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Alliage à 450/1000, sans attaque métallographique (G × 100); les parties noires sont des grains d'oxyde Cu_2O accompagnés de petites cavités plus rares.

Fig. 4. — Même alliage après attaque au perchlorure de fer acide en solution alcoolique (G × 100). On aperçoit nettement la couche d'argent nouvellement formée, dans laquelle on pourrait distinguer, avec un grossissement plus fort, de nombreux contours d'anciens grains de cuivre, marqués seulement par un liséré d'oxyde.

permet alors de suivre très nettement, lorsqu'on s'approche de la surface, la substitution progressive de l'argent aux grains de cuivre. La localisation de l'effet en des régions déterminées semble indiquer qu'il est en rapport avec des tensions qui, créées par la frappe, auraient orienté la diffusion dans le flan.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) E. T. HALL, *Archæometry*, 4, 1961, p. 62; M. J. AITKEN, *Physics and Archæology*, Interscience Pub., London, 1961, p. 165; J. GUEY et J. CONDAMIN, *Rev. Num.*, 3, 1961, p. 51.

(2) Deniers romains de la période 177-211 après J. C.; J. GUEY, *Rev. Num.*, 4, 1962, p. 73.

(*Laboratoire de Physique de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon, 25, rue du Plat, Lyon, 2e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la copolymérisation de l'anhydride maléique avec le chlorure de vinyle et la déhydrochloruration par la pyridine du copolymère obtenu.* Note (*) de MM. **Leszek Strzelecki** et **Jean Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons constaté que le copolymère anhydride maléique-chlorure de vinyle est très instable. Sa déhydrochloruration partielle se produit spontanément à l'état solide. Elle est rendue complète par action de la pyridine bouillante.

La réaction de copolymérisation de l'anhydride maléique avec le chlorure de vinyle a été étudiée quant à sa cinétique par Vilde et Smets [1]. Les copolymérisations effectuées par ces auteurs ont toujours été arrêtées à des faibles rendements et les propriétés du copolymère ne sont pas décrites.

Une série de brevets [2] décrit cette copolymérisation pouvant être assortie d'une terpolymérisation.

Nous avons effectué plusieurs essais de copolymérisation de l'anhydride maléique avec le chlorure de vinyle. Le chlorure de vinyle employé a été séché puis contrôlé sur chromatographe en phase gazeuse « Carbo Erba ». Nous n'avons trouvé que la bande du chlorure de vinyle. L'anhydride maléique a été recristallisé dans le chloroforme et ensuite distillé sous pression réduite; F 53°C. Comme solvant, nous avons utilisé le benzène anhydre; comme initiateur, le peroxyde de benzoyle. Les réactions ont été conduites de la manière suivante :

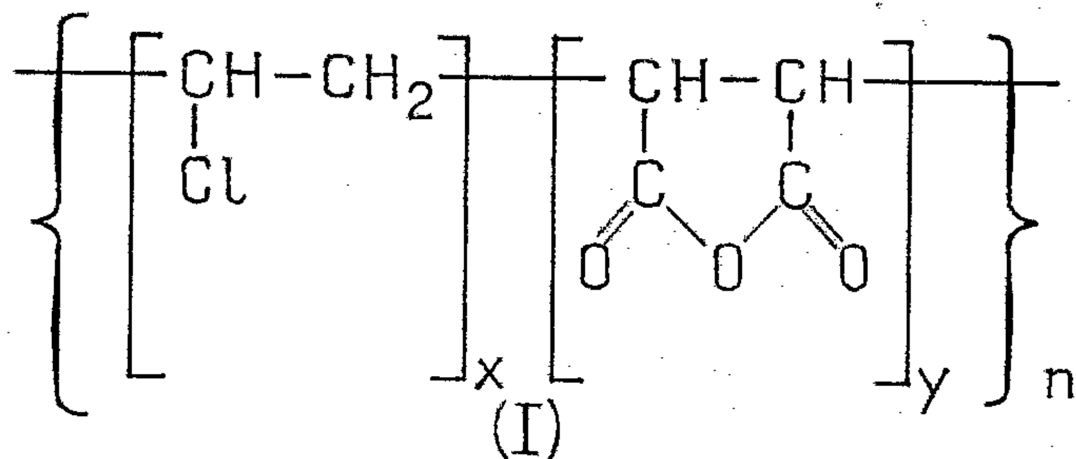
Dans un mélange de 49 g (0,5 mole) d'anhydride maléique, 250 ml de benzène et 0,8 g (1 % du poids de monomères) de peroxyde de benzoyle on introduit par barbotage durant 7 h le chlorure de vinyle. La température des réactions étant maintenue à 70°C.

Les copolymères ont été purifiés par dissolutions successives dans l'acétone et précipitations dans l'éther. Les rendements en copolymère varient entre 25 et 30 g (de 30 à 37 %).

Tous les copolymères obtenus ont une prédominance de motifs chlorure de vinyle dans les macromolécules.

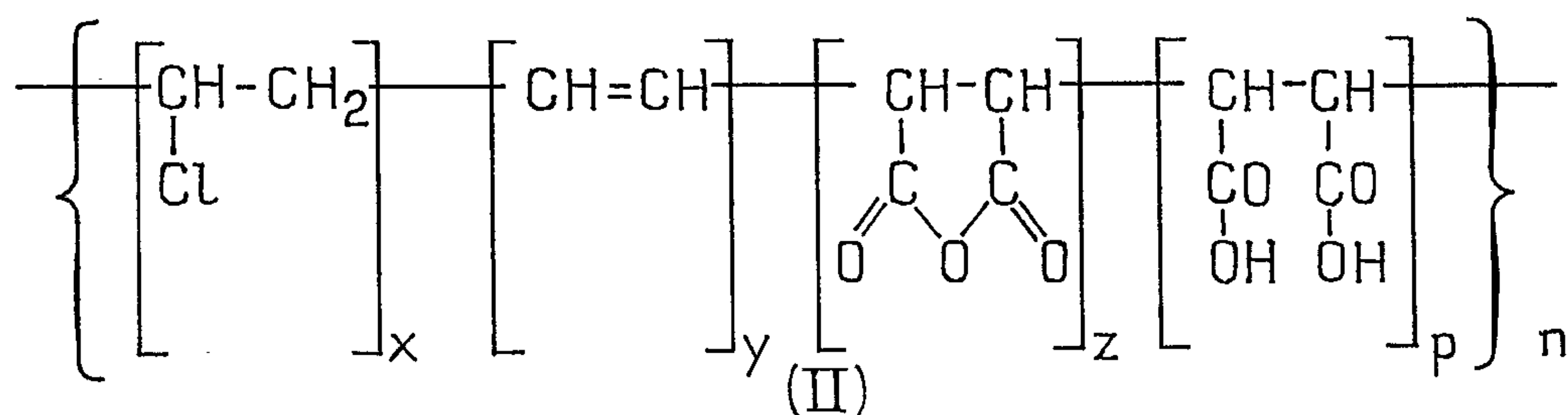
Nous avons observé que les copolymères à l'état solide (sous forme de poudre) dégagent de l'acide chlorhydrique.

Les analyses élémentaires semblent montrer que nous ne sommes pas en présence des copolymères simples espérés qui auraient la formule suivante :



Le fait que des copolymères dégagent de l'acide chlorhydrique permet d'envisager la formation de doubles liaisons; de plus en présence de l'humidité atmosphérique, cet acide chlorhydrique peu provoquer l'hydrolyse des motifs anhydrides.

A la lumière de ces hypothèses et en se basant sur les analyses élémentaires trouvées nous pouvons supposer que les copolymères obtenus possèdent la structure suivante :



(II)

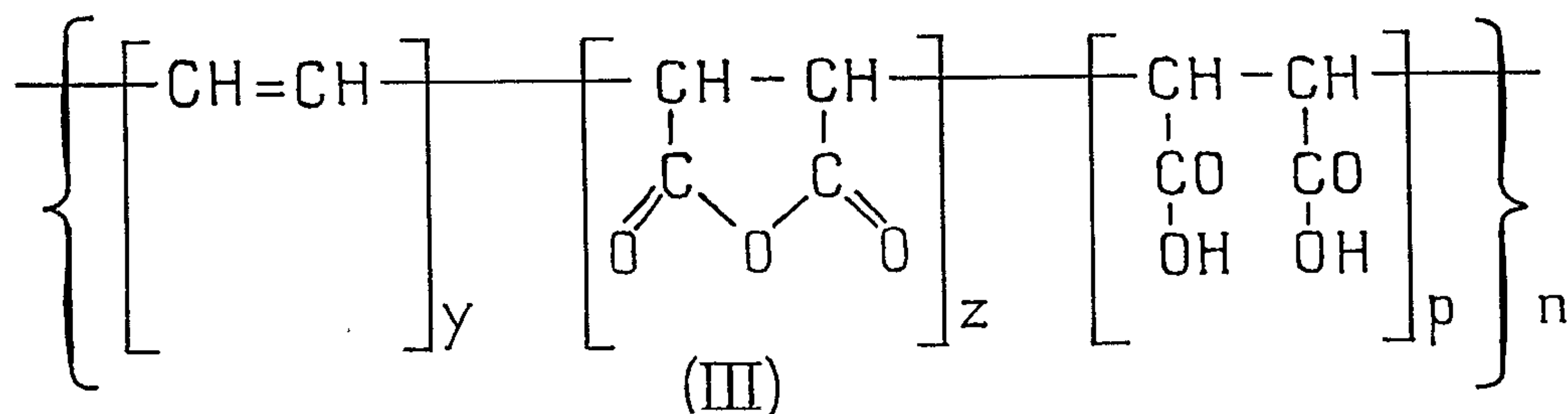
Par exemple, pour un copolymère l'analyse élémentaire trouvée est C 41,68 %; H 4,45 %; Cl 23,21 %. Calculé pour le copolymère de structure II ($x=53$, $y=7$, $z=6$ et $p=34$) : C 41,88 %; H 4,03 %; Cl 23,40 %.

Nous avons cherché une méthode pour confirmer cette structure. Le copolymère étant très instable nous avons envisagé de trouver une méthode efficace et rapide de déhydrochloruration complète.

Nous avons trouvé que la pyridine bouillante est un excellent réactif dans ce cas. En chauffant le copolymère dans la pyridine anhydre pendant 3 h à reflux, il est totalement privé de chlore.

Au début de la réaction, la solution devient instantanément violet foncé lorsqu'on verse la pyridine, puis cette coloration vire au rouge pendant le chauffage pour devenir rouge foncé en fin de réaction.

Le copolymère a été précipité dans l'éther et ensuite purifié par dissolution dans la pyridine et reprécipitation dans l'éther, puis lavage à l'éther. Il est brun foncé. L'analyse élémentaire trouvée : C 55,45 %; H 4,97 %; Cl 0 %. Calculé pour le copolymère de structure suivante :



(III)

où $y=60$ (somme $x+y$ dans la formule II), $z=6$ et $p=34$; C 55,16 %; H 4,43 %; Cl 0 %.

Après ce résultat on peut supposer que la structure II a été confirmée par la réaction de déhydrochloruration complète.

Nous pouvons ajouter que la déhydrochloruration du chlorure de polyvinyle effectuée dans les mêmes conditions ne se fait qu'avec un rendement topochimique de 3 à 4 %.

La facilité de déhydrochloruration du copolymère anhydride maléique-chlorure de vinyle doit être vraisemblablement attribuée à l'existence au voisinage du chlore des groupes électronégatifs des motifs maléiques.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) M. C. DE WILDE et G. SMETS, *J. Polymer. Sc.*, 5, 1950, p. 253-258.

(2) Fr. 993.490; U. S. 2.744.098; Brit. 712.220 et 773.573; Belg. 563.669 et 620.925; Japan 5.093 ('56); 5.893 ('56); 2.496 ('62); 15.916 ('62) et 20.498 ('63).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Contribution à l'étude cinétique des réactions de sulfuration par le gaz sulfhydrique du nickel et du cobalt pulvérulent.* Note (*) de M. **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Georges Champetier.

En régime lent, la sulfuration par H_2S gazeux d'un lit inconsolidé de nickel ou de cobalt en poudre fine obéit à la loi parabolique transformée dans un système à symétrie sphérique, la diffusion à travers la couche de sulfure formé (Ni_3S_2, Co_9S_8) étant régulatrice.

Les problèmes de corrosion des métaux par le soufre et les combinaisons gazeuses du soufre suscitent depuis longtemps l'intérêt des métallurgistes. Néanmoins, l'étude cinétique de la sulfuration par H_2S gazeux du nickel et du cobalt pulvérulents ne paraît pas encore avoir été abordée tandis que les travaux consacrés à la sulfuration de ces métaux compacts, sous forme de plaques ou de fils sont relativement peu nombreux. Ainsi, d'après N. Terem ([1]) et Hancock ([2]), le sulfure formé à partir de 400°C est NiS et la réaction se déroule suivant une loi parabolique. Récemment, J. I. Crousier et M. Laffitte ([3]) ont établi qu'entre 400 et 650°C, il se forme par action du mélange H_2/H_2S sur des plaquettes de nickel polies le sulfure Ni_3S_2 et une phase non stœchiométrique $Ni_{4-x}\square_x S_2$.

En outre, les résultats obtenus dans l'étude de la sulfuration du nickel par la vapeur de soufre paraissent contradictoires, certains auteurs, comme K. Hauffe, A. Rahmel ([4]), V. N. Arkharov ([5]), P. Feiffer ([6]), Draviecks ([7]), estiment que l'agent diffusant à travers la couche de sulfure formée est le soufre vapeur, tandis que d'autres comme Mrowecs et coll. [([8]), ([9]), ([10])] admettent le caractère ionique de la diffusion qui aboutirait au transport des ions Ni^{++} et des électrons vers le soufre.

Dans le dessein de clarifier ces problèmes, nous nous sommes proposés en premier lieu d'établir, dans des conditions bien définies, à quel type de loi obéissait en fonction du temps, la marche de la réaction de sulfuration de ces métaux en poudre fine, et quelle était la nature de la phase finale.

L'avancement de la réaction a été suivi au moyen de notre méthode thermopondérale déjà décrite ([11]), en régime d'attaque uniforme du lit de métal pulvérulent inconsolidé, par le gaz sulfhydrique à basse pression. L'analyse des phases solides a été faite aux rayons X en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ 0,7092 du molybdène. Des études granulométriques et des mesures de densité par pycnométrie sous vide ([12]) ont complété ces essais. Les échantillons métalliques utilisés de pureté 99,9 % sont obtenus par décomposition du métal carbonyle. Le diamètre des particules est de l'ordre de 1 μ. Chaque série d'expériences porte sur 12 mg de poudre métallique uniformément répartie sur un plateau de 25 mm de diamètre.

Dans les domaines de température compris entre 190 et 280°C pour le nickel et entre 275 et 350°C pour le cobalt, l'action du gaz sulfhy-

drique sous une pression de 14 mm de mercure donne comme produit final Ni_3S_2 d'une part et Co_9S_8 d'autre part.

Les courbes expérimentales traduisant la marche de la réaction en fonction du temps présentent la même allure dans le cas du nickel (*fig.* 1) et dans celui du cobalt (*fig.* 2) et rappellent également la forme des courbes obtenues dans le cas de l'oxydation d'une poudre métallique ([13]). Cette analogie déjà soulignée par Billy et Valensi ([14]) dans l'interprétation de la sulfuration d'autres métaux par la vapeur de soufre, incite à formuler l'hypothèse que la vitesse de la transformation est réglée par la diffusion des partenaires de la réaction à travers la couche de sulfure formée.

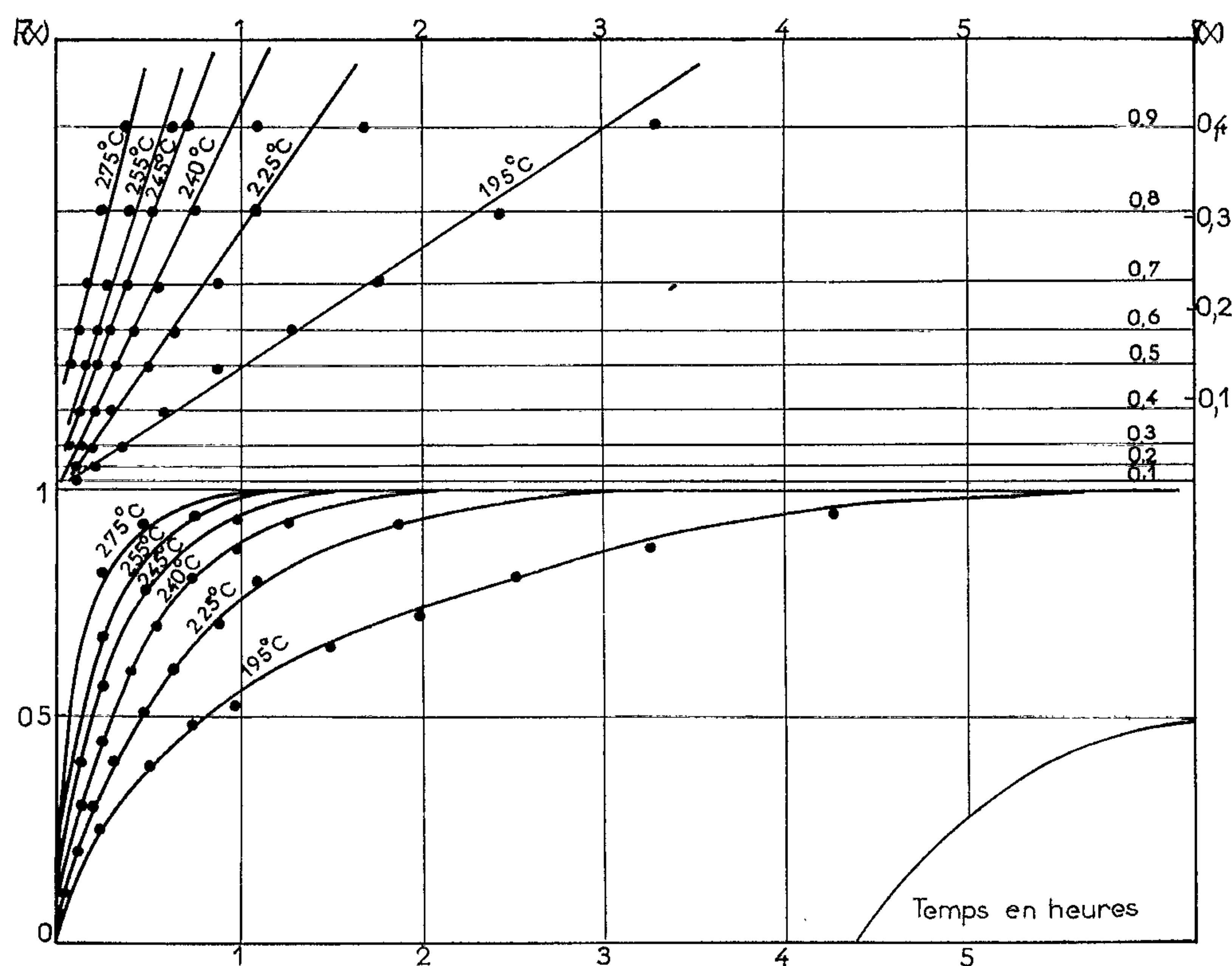


Fig. 1.

Nous avons déterminé la valeur du coefficient de Pilling et Bedworth : $\Delta = 9,1$ pour le nickel et $\Delta = 2,42$ pour le cobalt. Ces valeurs sont caractéristiques d'une couche protectrice dans la mesure où cette couche ne possède pas une microporosité intrinsèque, auquel cas il faudrait attribuer le rôle régulateur à la diffusion moléculaire de l'hydrogène sulfuré dans la phase solide poreuse et non à la diffusion des ions en phase solide homogène. Toutefois, à moins que cette porosité soit excessivement faible, on devrait pouvoir, en abaissant la température, ralentir suffisamment la réaction pour que l'écoulement du gaz à travers la couche supposée

poreuse cesse d'être régulateur. Nous n'avons observé aucun changement dans l'allure de nos courbes même pour des durées de réaction de 20 h.

En admettant de plus que les équilibres interfaciaux soient réalisés à chaque instant à l'interface gaz-sulfure et à l'interface sulfure-métal, nous pourrons traiter le problème de la sulfuration de ces poudres métalliques comme un problème de diffusion dans une couche de symétrie sphérique en expansion et dont la solution est de la forme [([14]), ([15]), ([16])]

$$F_{(x)} = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - x)^{\frac{2}{3}} - \frac{[1 + x(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}}}{\Delta - 1} = 2 k_{D} \frac{M}{\nu\rho} \frac{t}{r_0^2},$$

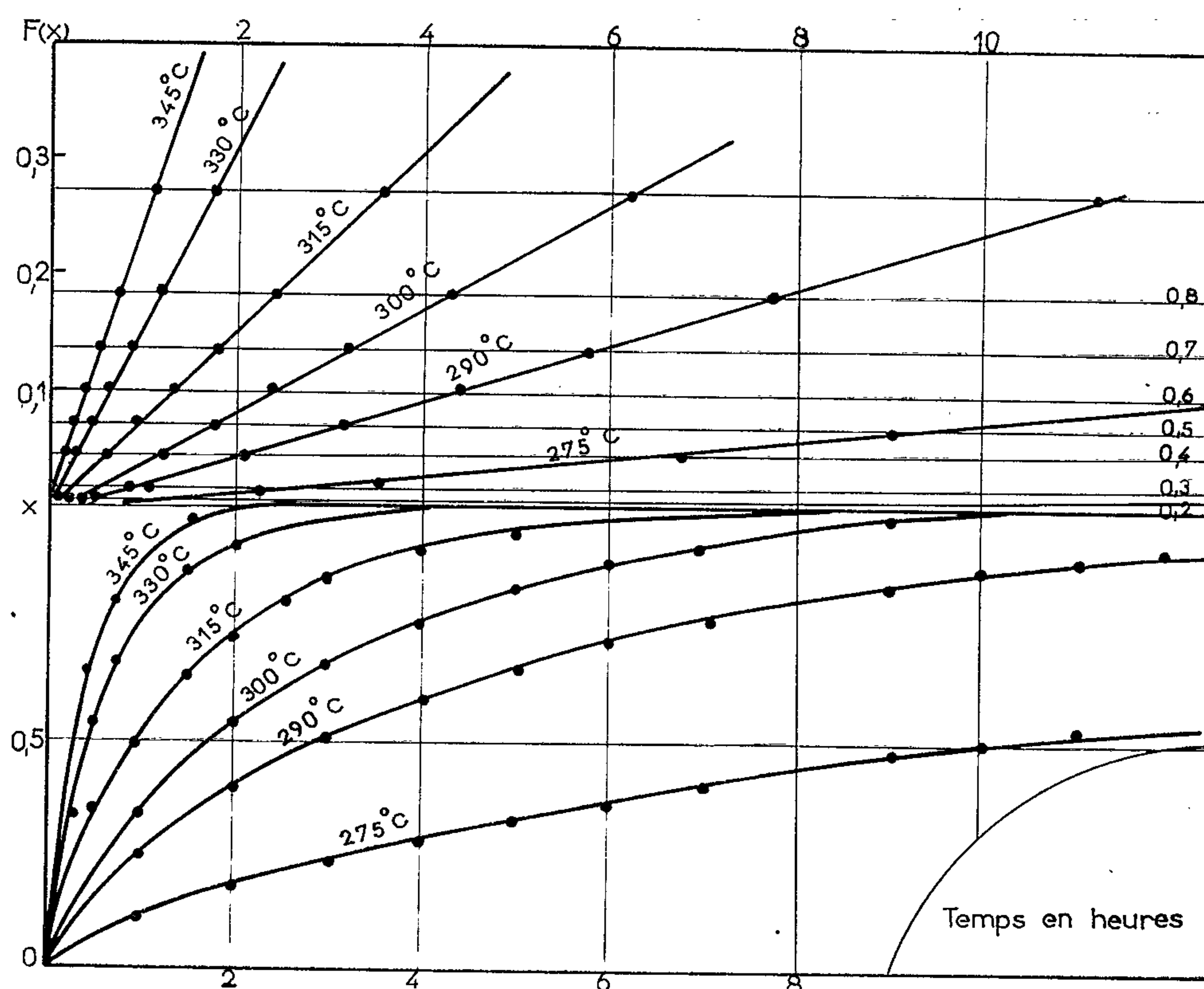


Fig. 2.

où x est le degré d'avancement de la réaction à l'instant t, exprimé par le rapport du nombre d'équivalents de métal consommé au nombre d'équivalents primitifs; M, la masse moléculaire du sulfure obtenu; ρ sa masse volumique; r_0 le rayon initial des particules métalliques; k_D la constante de diffusion du sulfure formé; ν le nombre d'équivalents par mole de sulfure.

On constate en se reportant aux figures 1 et 2 que les courbes $x = f(t)$ sont transformées d'une façon satisfaisante en un faisceau de droites au moyen de la fonction $F_{(x)} = kt$, ce qui justifie nos hypothèses de départ.

L'accord entre les résultats et leur interprétation théorique paraît cependant meilleur dans le cas du cobalt (*fig.* 2) que dans celui du nickel où cet accord n'est réalisé que jusqu'à 85 % de la réaction. Mais l'écart en fin de réaction s'interprète bien par une certaine dispersion du rayon des particules autour de la valeur r_0. On remarque de plus dans le cas du nickel un léger frittage qui n'apparaît pas dans le cas du cobalt.

L'exactitude de l'interprétation théorique est en outre étayée, comme nous l'avons déjà signalé ([16]), par la coïncidence des valeurs qu'on obtient pour l'énergie d'activation, soit directement à partir des résultats expérimentaux à degré d'avancement identique pour différentes températures en portant $\log(v)_x = f(1/T)$, soit par l'intermédiaire de la pente k de la transformée linéaire $F_{(x)} = kt$ établie théoriquement, en portant $\log k = g(1/T)$.

Or, en procédant des deux manières, nous obtenons avec un excellent accord : $E_{Co} = 29$ kcal.mole^{-1} dans le cas du cobalt et $E_{Ni} = 15{,}5$ kcal.mole^{-1} dans le cas du nickel.

L'ensemble de ces résultats apporte donc une confirmation à l'hypothèse suivant laquelle le processus régulateur est la diffusion des partenaires de la réaction à travers la couche de sulfure formée et paraît être en faveur d'une interprétation ionique en accord avec celle de Mrowecs [([9]), ([17])] d'une migration des ions Ni^{++} à la rencontre des ions S^{--} libérés par la décomposition de l'hydrogène sulfuré à l'interface solide-gaz.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) N. Terem, *Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul*, C, 20, 1955, p. 236-252.
(2) P. Hancock, *Int. Cong. in Metal Corrosion*, Butterworth, Londres, 1961.
(3) J.-P. Crousier et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 162.
(4) K. Hauffe et A. Rahmel, *Z. Phys. Chem.*, 1952, p. 199.
(5) V. N. Arkharov et T. B. Blankova, *F. F. M.*, 452, n° 8, 1959.
(6) I. Pfeiffer, *Z. Metallkund*, 267, n° 49, 1958.
(7) A. Dravniecks, *J. Electrochem. Soc.*, 102, n° 8, 1955, p. 435.
(8) S. Mrowecs, *Naturwiss.*, 73, n° 49, 1959.
(9) A. Brjukm, S. Mrowecs et T. Werber, *Fiz. Met. Met. S. S. S. R.*, 61, n° 11, 5.
(10) L. Czerski, S. Mrowecs et T. Werber, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962.
(11) P. Barret, *Bull. Soc. chim.*, 58, 1958, p. 376.
(12) H. Mondange, *in* M. Laffitte, *Thèse*, Paris, 1958.
(13) L. C. Dufour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2074.
(14) Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.
(15) P. Barret et L. C. Dufour, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1516.
(16) J. C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1805.
(17) S. Mrowecs et H. Rickert, *Z. Phys. Chem.*, 1961, p. 422-424.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Dijon, 6, boulevard Gabriel.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du sulfanilamide* γ. Note (*) de MM. **Marc Alleaume** et **Joseph Decap**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sulfanilamide para de formule chimique $(H_2NSO_2)C_6H_4(NH_2)$ cristallise sous trois formes différentes. Les structures des formes α et β ont été déjà étudiées [(1), (2)].

Les paramètres cristallins de la forme γ, déterminés à la chambre de Bragg, sont les suivants :

$$a = 7{,}95 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \quad b = 12{,}945 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \quad c = 7{,}79 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$
$$\beta = 106^\circ 30' \pm 10';$$

4 molécules par maille; Groupe de symétrie $P\,2_{1/c}$.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

Les projections *oyz'* et *x'yo* de la fonction de Patterson ont fourni des valeurs approchées des coordonnées de l'atome de soufre. La méthode de l'atome lourd appliquée à ces projections a permis de compléter l'hypothèse de départ.

L'affinement à trois dimensions, effectué sur ordinateur I. B. M. 1620 a porté sur 705 plans indépendants. Sept cycles d'affinement sur les positions atomiques ont amené le facteur de reliabilité à 0,17.

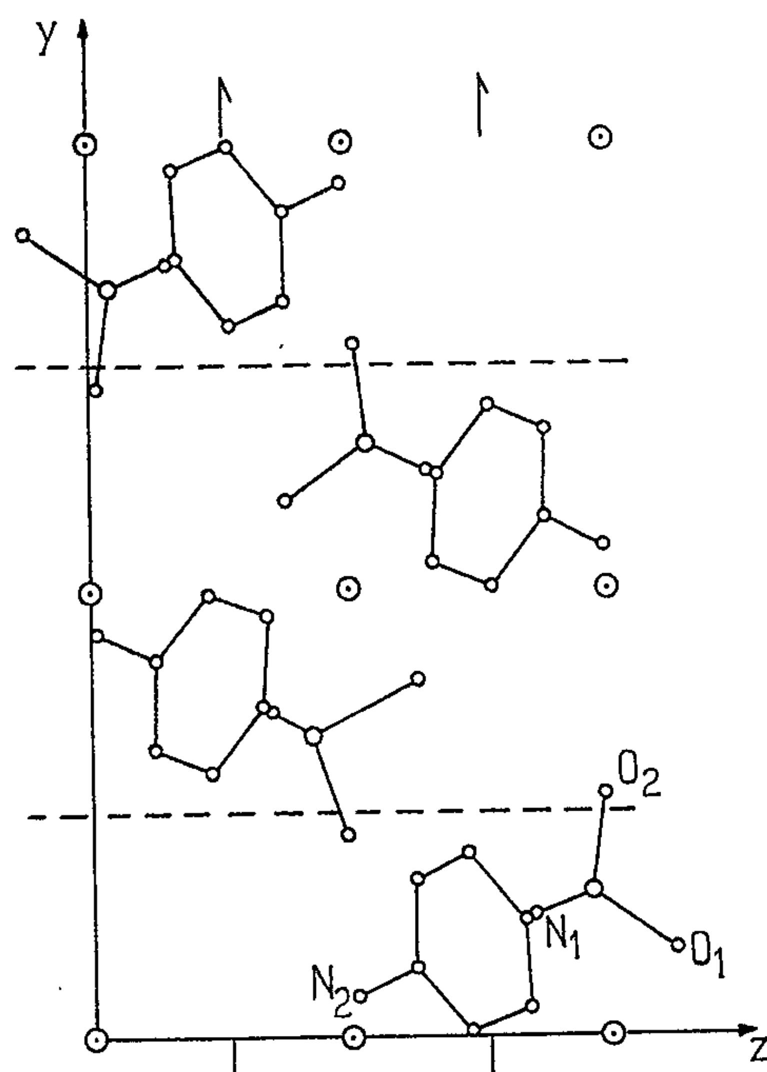


Fig. 1.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
S	0,390	0,160	0,960
O_1	0,395	0,275	0,990
O_2	0,435	0,100	0,125
N_1	0,535	0,135	0,850
N_2	0,685	0,045	0,510
C_1	0,185	0,130	0,830
C_2	0,075	0,200	0,715
C_3	0,915	0,175	0,620
C_4	0,855	0,075	0,625
C_5	0,955	0,005	0,725
C_6	0,120	0,030	0,840

L'affinement se poursuit en vue de préciser les positions atomiques, les valeurs des coefficients individuels d'agitation thermique isotropes et anisotropes.

La figure 1 représente la projection de la structure sur le plan *oyz'*.

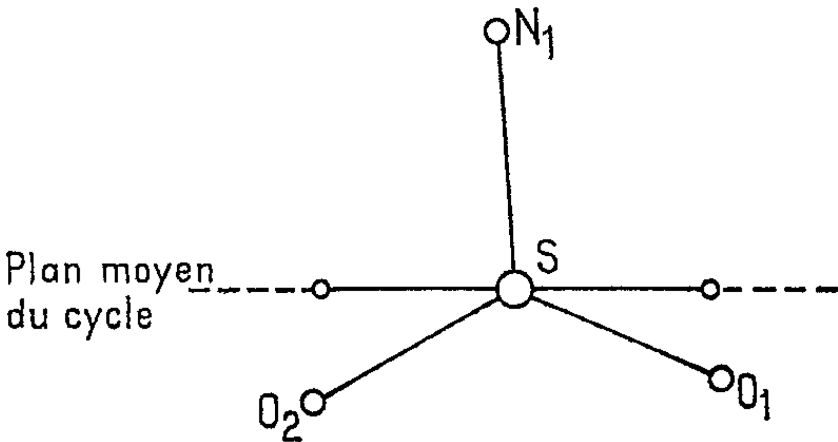


Fig. 2.

La figure 2 montre l'orientation du tétraèdre SO_2N par rapport au plan moyen du cycle. Contrairement à ce qui se rencontrait dans les formes α et β, la molécule présente pratiquement la symétrie *m*.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) M. ALLEAUME et J. DECAP, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2111.

(2) B. H. O'CONNOR et E. N. MASLEN, *Acta Cryst.* (sous presse).

(*Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux* 351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structures cristallines du bromhydrate de bétaïne et du chlorhydrate de bétaïne.* Note (*) de M. **José Clastre**, présentée par M. Jean Wyart.

La connaissance des structures cristallines de la bétaïne et de ses dérivés halogénés présente une grande importance pour comprendre leur action pharmacologique.

Nous nous sommes proposé ici d'aborder cette série par la détermination des structures des composés halogénés.

Ces deux composés sont isomorphes et cristallisent en plaquettes dans le système monoclinique avec le groupe $P\,2_1/c$.

Les paramètres des deux mailles sont les suivants :

Chlorhydrate de bétaïne.		*Bromhydrate de bétaïne.*	
$a = 7{,}45 \pm 0{,}02$ Å		$a = 7{,}63 \pm 0{,}02$ Å	
$b = 9{,}15 \pm 0{,}02$ Å,	$\beta = 97°00'$	$b = 9{,}25 \pm 0{,}02$ Å,	$\beta = 98°40'$
$c = 11{,}65 \pm 0{,}02$ Å		$c = 11{,}99 \pm 0{,}02$ Å	
$Z = 4$		$Z = 4$	

Les atomes d'halogène ont été placés par la méthode des superpositions appliquée à la fonction de Patterson.

Nous avons pu ensuite déterminer les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote.

Un premier affinement de ces deux structures a été effectué sur les projections *xoz* et *yoz*, par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M. 1620.

Les positions atomiques ainsi déterminées sont les suivantes :

Chlorhydrate de bétaïne.	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	*Bromhydrate de bétaïne.*	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
C_1......	0,200	0,485	0,360	C_1......	0,205	0,480	0,365
C_2......	0,250	0,215	0,320	C_2......	0,260	0,225	0,340
C_3......	0,075	0,360	0,165	C_3......	0,090	0,365	0,165
N.......	0,240	0,380	0,265	N.......	0,245	0,385	0,270
C_4......	0,420	0,420	0,230	C_4......	0,420	0,410	0,230
C_5......	0,475	0,325	0,135	C_5......	0,475	0,335	0,135
O_1.....	0,625	0,390	0,095	O_1......	0,625	0,395	0,105
O_2.....	0,420	0,210	0,105	O_2......	0,420	0,215	0,100
Cl......	0,788	0,257	0,408	Br......	0,792	0,258	0,413

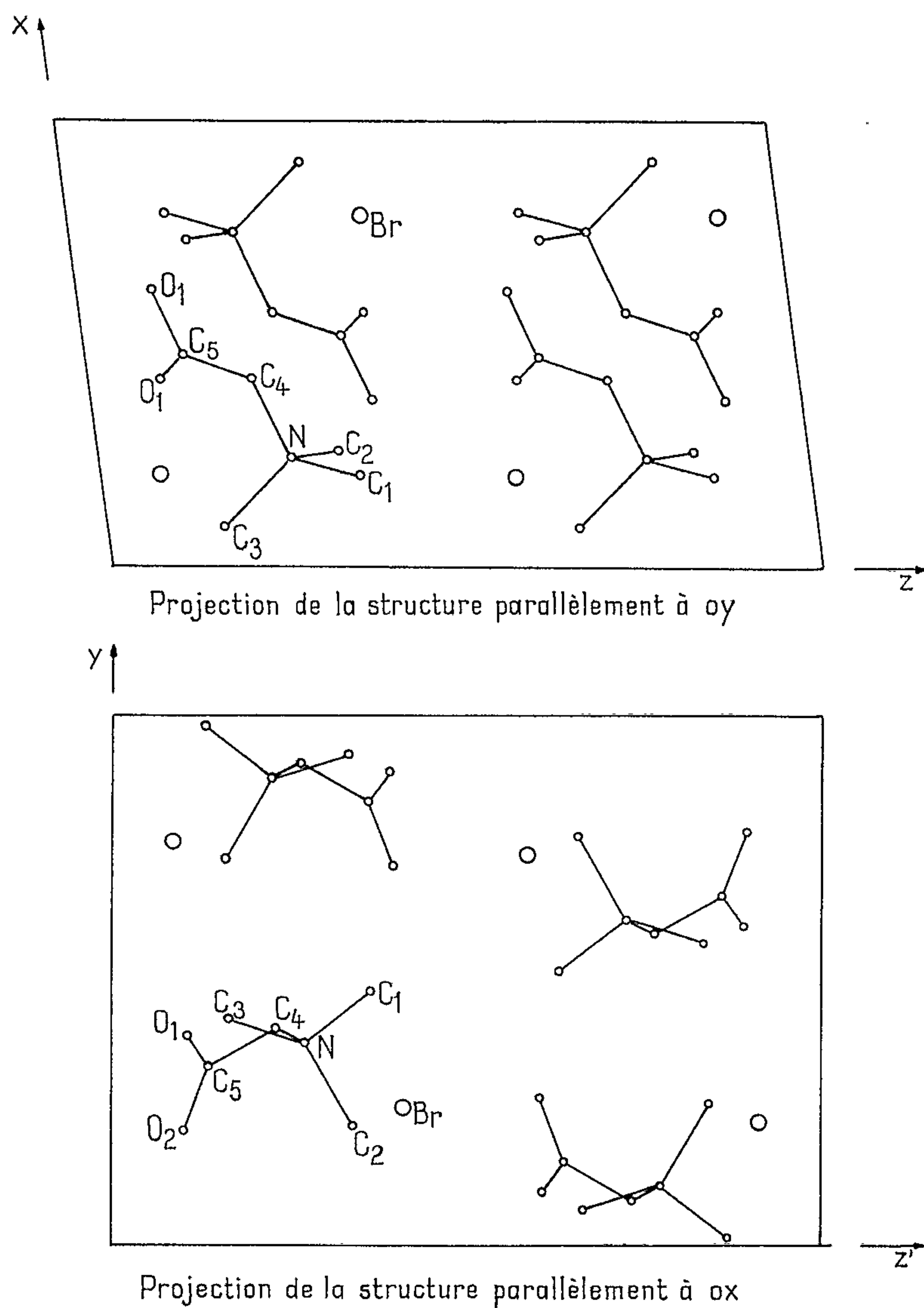
Les coefficients d'agitation thermique moyens sont :

— Chlorhydrate de bétaïne : $B = 3{,}20$ Å^2.

— Bromhydrate de bétaïne : $B = 2{,}90$ Å^2.

Les coefficients de reliabilité actuels moyens pour les deux projections sont :

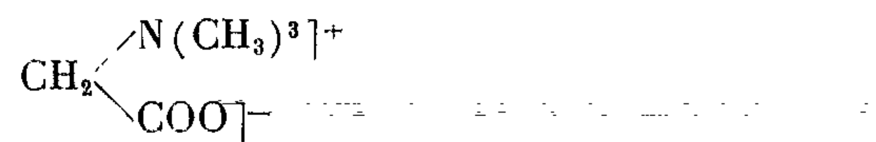
— Chlorhydrate de bétaïne : R = 0,18.
— Bromhydrate de bétaïne : R = 0,15.



Projection de la structure parallèlement à oy

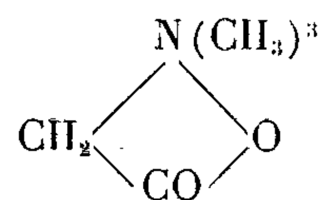
Projection de la structure parallèlement à ox

La structure cristalline de ces composés halogénés, vérifie la formule bipolaire



$$CH_2\begin{matrix} \diagup N(CH_3)^3]^+ \\ \diagdown COO]^- \end{matrix}$$

qui a été proposée par Pfeiffer (1) en remplacement de la formule cyclique de Willsttäter (2) :



Un affinement tridimensionnel est en cours, dans le but de préciser les positions atomiques et de déterminer les coefficients d'agitation thermique de chaque atome et le cas échéant leur anisotropie.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) PFEIFFER, *Ber. der deuts. chem. Ges.*, 55, 1922, p. 1762.

(2) WILLSTTÄTER, *Ber. deuts. chem. Ges.*, 35, 1902, p. 595 et 37, 1904, p. 401.

(*Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des produits obtenus par oxydation à température ambiante, de coprécipités d'hydroxydes ferreux et cobalteux.* Note (*) de M. **Jean-Marie Trautmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons préparé, à température ambiante, de l'hydroxyde mixte de fer et de cobalt isomorphe de $4Fe(OH)_2$-FeOOH, du ferrite de cobalt et des solutions solides de Co^{II} et Co^{III} dans δFeOOH.

L'oxydation de $Fe(OH)_2$ en milieu basique peut conduire selon les agents oxydants, à des produits encore riches en fer ferreux, à de la magnétite ainsi qu'aux hydrates α et δFeOOH [(1) à (6)]. Dans le cadre de notre travail sur la préparation, à température ambiante, d'oxydes et d'oxyhydrates mixtes à base de fer, nous avons étudié les produits d'oxydation de coprécipités d'hydroxydes ferreux et cobalteux, et nous les avons comparés aux produits préparés par oxydation, dans les mêmes conditions, d'hydroxyde ferreux et d'hydroxyde cobalteux purs pris séparément.

Les hydroxydes bivalents de fer et de cobalt sont coprécipités, sous atmosphère d'azote, par addition de soude à une solution contenant des quantités déterminées de $CoCl_2$ et $FeCl_2$ (concentration de l'ordre de 1 mole/l). Le précipité obtenu, en suspension dans une solution de pH 11, est soumis à l'action d'un excès d'oxydant, correspondant au quintuple de la quantité nécessaire à l'oxydation de tous les cations bivalents. Les produits d'oxydation, bruns ou noirs, sont filtrés, lavés et séchés sous vide en présence de P_2O_5.

Ces produits ont été identifiés par leurs diagrammes de rayons X (rayonnement K_α du fer) et par l'étude de leur comportement thermomagnétique. En outre, la teneur en Co^{III} de certains échantillons a été déterminée par titrage en retour par le bichromate après addition d'un excès de sel de Mohr (7).

Nous avons indiqué dans le tableau I la nature des composés résultant de l'action de divers oxydants sur des coprécipités de composition $2Fe(OH)_2$-$Co(OH)_2$ ainsi que sur $Fe(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ purs. On voit que dans quatre cas, l'oxydation du coprécipité donne un corps pur, mais que dans les autres cas on obtient un mélange de deux phases.

La phase de symétrie hexagonale ($a = 3{,}10$ Å, $c = 22{,}5$ Å) (*fig.* 1 *c*) présente en petite quantité dans les échantillons préparés par oxydation en milieu nitrite ou nitrate, a une structure isotype des structures de $4Fe(OH)_2$-FeOOH ($a = 3{,}18$ Å, $c = 22{,}25$-$22{,}96$ Å) [(1), (5)], de l'hydroxyde vert de cobalt $4Co(OH)_2$-CoOOH [($a = 3{,}04$ Å, $c = 23{,}05$ Å). calculés d'après (8)] ainsi que de certains sels basiques de fer et de cobalt L'absence d'ions Cl^- dans ce composé et son identité structurale

TABLEAU I.

Nature de l'oxydant et temps de réaction.	Produit d'oxydation du coprécipité $2\,Fe(OH)_2$-$Co(OH)_2$.	Produit d'« oxydation » de $Co(OH)_2$.	Produit d'oxydation de $Fe(OH_2)$.
Mélange N_2—O_2 à 1 % de O_2 (4 h de barbotage dans la suspension)............	Hydrate mixte δ (0 % Co^{III}) (*fig.* 1 *b*)	$\beta Co(OH)_2$ non transformé	Fe_3O_4
Air......................	Hydrate mixte δ (teneur en Co^{III} variable avec la durée de l'oxydation)	$\beta Co(OH)_2$	Surtout Fe_3O_4
Nitrite de sodium (4 h)....	Hydrate mixte δ + $4(Fe_{1-u}Co_u)(OH)_2$, $(Fe_{1-v}Co_v)OOH$ (symétrie hexagonale)	$\beta Co(OH)_2$	$\alpha FeOOH$
Nitrate de potassium (4 h)...	Ferrite de cobalt + traces $4(Fe_{1-u}Co_u)(OH)_2$, $(Fe_{1-v}Co_v)OOH$ (symétrie hexagonale) (*fig.* 1 *c*)	$\beta Co(OH)_2$ + traces $4Co(OH)_2$, $CoOOH$	Fe_3O_4 (14)
Chlorate de potassium (4 h).	Hydrate mixte δ + ferrite de cobalt	$\beta Co(OH)_2$ + traces $4Co(OH)_2$, $CoOOH$	Fe_3O_4
Persulfate de potassium (réaction instantanée)........	Hydrate mixte δ (20 % Co^{III})	$CoOOH$ amorphe (13)	$\delta FeOOH$
Hypochlorite de sodium (réaction instantanée)....	Hydrate mixte δ (91 % Co^{III}) (*fig.* 1 *a*)	$CoOOH$ amorphe (13)	$\delta FeOOH$

avec l'hydroxyde basique mixte de fer-cobalt préparé récemment par J. C. Petit (9) nous autorisent à penser que ce composé est une solution solide de substitution d'ions cobalt dans $4Fe(OH)_2$-$FeOOH$, et à lui attribuer une formule telle que $4(Fe_{1-u}Co_u)(OH)_2$, $(Fe_{1-v}Co_v)OOH$.

La phase spinelle ($a = 8{,}45$ Å, *fig.* 1 *c*) se formant en présence de nitrate ou de chlorate est du ferrite de cobalt caractérisé par son point de Curie à 520°. La teneur en Fe^{II}, déterminée sur un échantillon préparé en présence de chlorate, est nulle : ce résultat confirme que le composé obtenu est bien le ferrite de cobalt et non la magnétite, produit d'oxydation de $Fe(OH)_2$.

De plus, la plupart des oxydants que nous avons mis en œuvre donnent naissance à un hydrate mixte isomorphe de $\delta FeOOH$ [(4), (5), (6)] dont la formule peut s'écrire : $(Fe_2, Co_x^{III})(OOH)_{2+x}$, $(1-x)\,Co^{II}(OH)_2$ (*fig.* 1 *a*, 1 *b*). La figure 2 montre que le paramètre cristallin a de cet hydrate décroît linéairement lorsque la teneur x en ions Co^{III} augmente. Les raies de diffraction hkl pour lesquelles l'indice l est différent de zéro sont diffuses, rendant impossible une détermination précise du paramètre c.

En vue de déterminer la limite de solubilité des ions Co^{III} dans $\delta FeOOH$, nous avons préparé une série d'hydrates mixtes de Fe^{III} et Co^{III} par oxydation de coprécipités de composition $(1-y)Fe(OH)_2$-$yCo(OH)_2$ en présence d'un excès d'hypochlorite concentré. L'étude de la variation du paramètre a de l'hydrate $\delta(Co_y^{III}Fe_{1-y})OOH$ ainsi obtenu en fonction

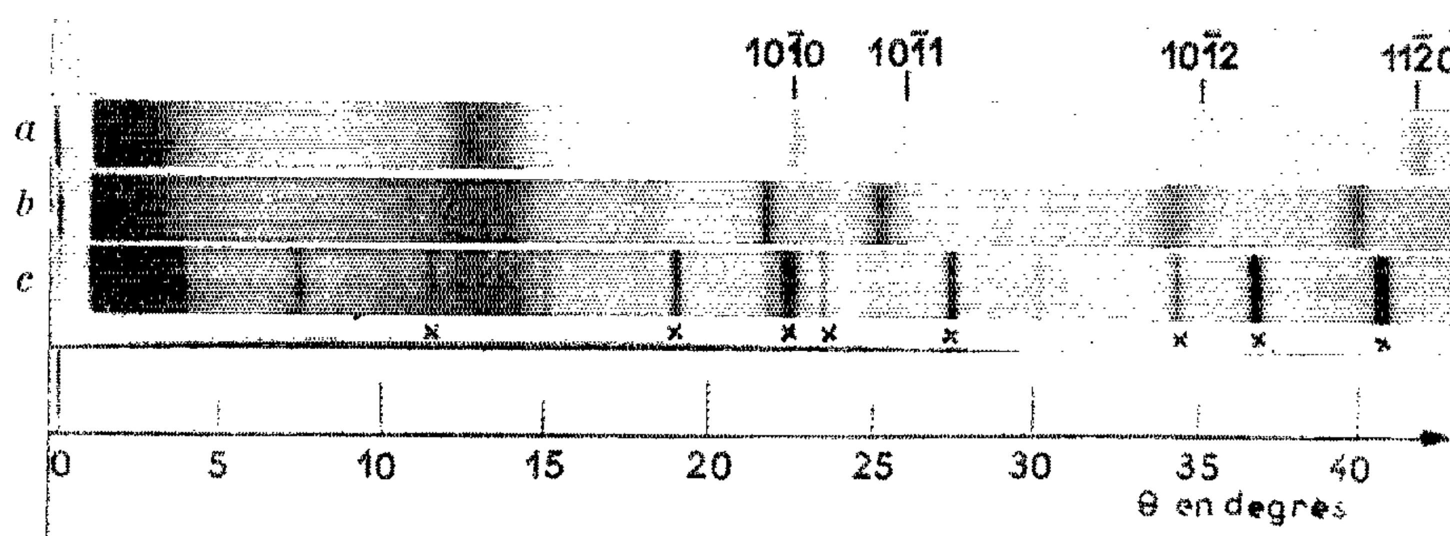
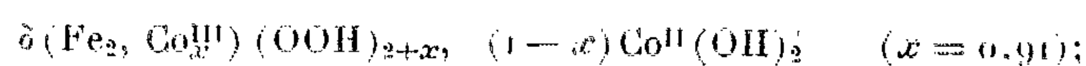


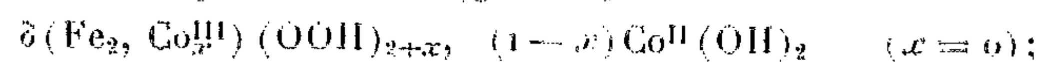
Fig. 1.

Coprécipités $2Fe(OH)_2$-$Co(OH)_2$ oxydés par :

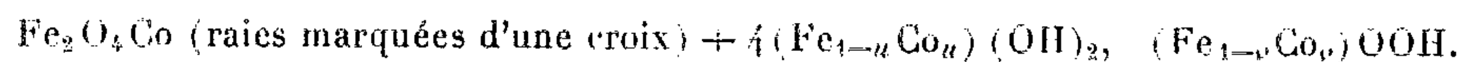
a. NaOCl :


$\delta(Fe_2, Co_x^{III})(OOH)_{2+x}$, $(1-x)Co^{II}(OH)_2$ $(x = 0{,}91)$;

b. barbotage d'un mélange N_2-O_2 à 1 % de O_2 :


$\delta(Fe_2, Co_x^{III})(OOH)_{2+x}$, $(1-x)Co^{II}(OH)_2$ $(x = 0)$;

c. NO_3K :


Fe_2O_4Co (raies marquées d'une croix) + $\beta(Fe_{1-u}Co_u)(OH)_2$, $(Fe_{1-v}Co_v)OOH$.

de y (*fig.* 3) permet de définir le domaine d'existence de cette phase par les inégalités $0 \leq y < 0{,}5$. La préparation, par voie électrochimique, du composé $\delta(Co_{1/3}Fe_{2/3})OOH$ a été décrite récemment par J. C. Petit [10].

Ces résultats mettent en évidence une analogie très nette entre, d'une part les produits d'oxydation, à la température ambiante et à pH 11, de

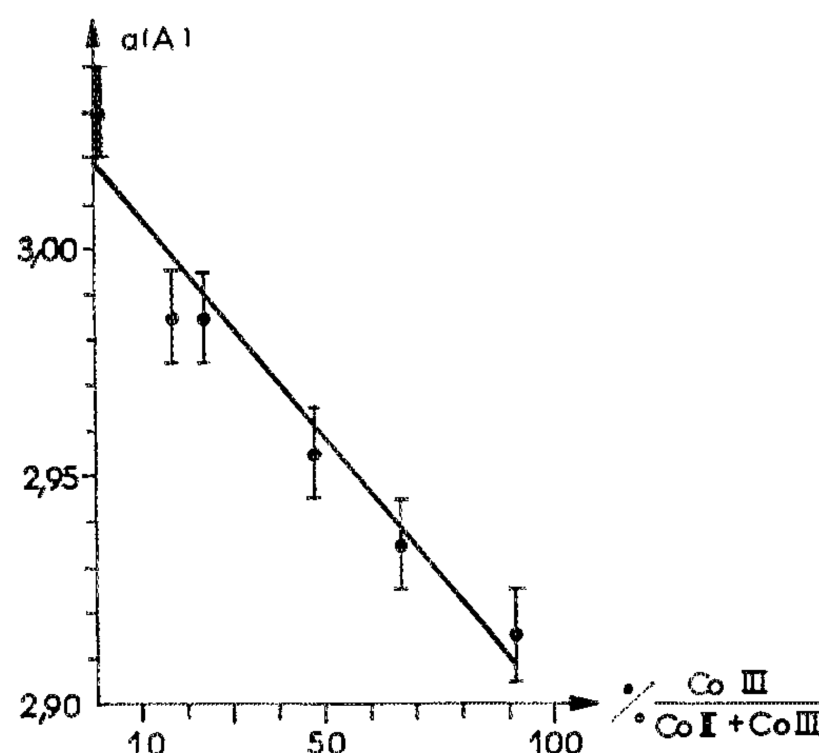


Fig. 2. — Hydrates mixtes δ résultant de l'oxydation de coprécipités $2Fe(OH)_2$-$Co(OH)_2$ par divers oxydants : variation du paramètre a de la maille hexagonale en fonction de la teneur en Co^{III}.

l'hydroxyde ferreux, et d'autre part, les produits d'oxydation de coprécipités d'hydroxydes ferreux et cobalteux. Les oxydants faibles permettent de préparer une phase de type spinelle : la magnétite dans le premier cas, le ferrite de cobalt dans le second cas; les oxydants plus énergiques conduisent à un hydrate de symétrie hexagonale : à δFeOOH, par oxydation de $Fe(OH)_2$, et à une solution solide de substitution de Co^{II} ou Co^{III} dans δFeOOH, par oxydation de coprécipités. Les produits d'oxydation que nous avons obtenus par voie chimique sont identiques à ceux qu'on peut préparer par oxydation anodique d'un alliage fer-

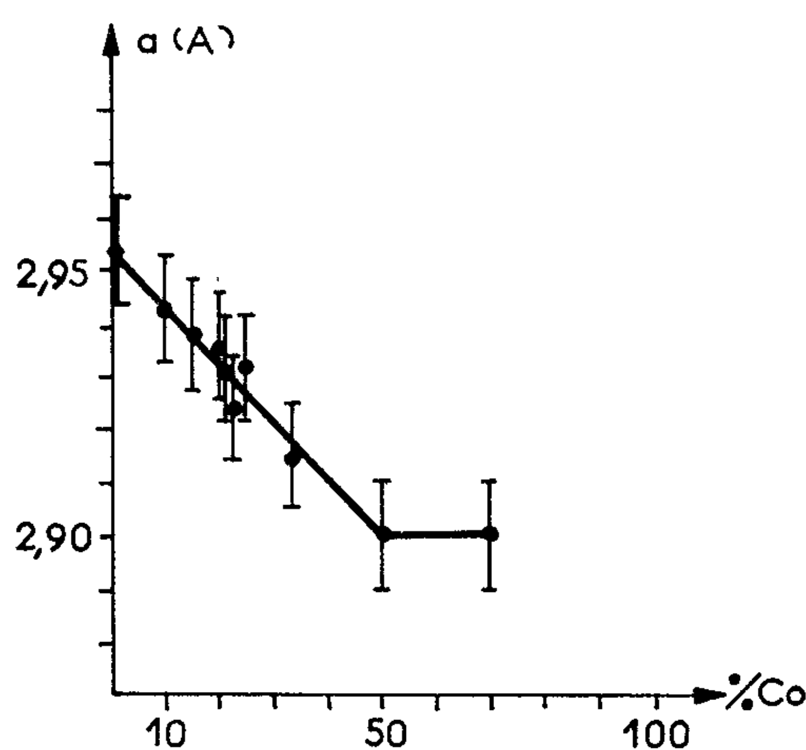


Fig. 3. — Hydrates mixtes δ résultant de l'oxydation de coprécipités $(1-y)\,Fe(OH)_2$-$y\,Co(OH)_2$: variation du paramètre a en fonction de y %.

cobalt [(9), (10), (11)]; cette remarque vient à l'appui de l'hypothèse que nous avons émise dans une Note précédente (12), d'après laquelle les hydroxydes bivalents des métaux Fe et Me constituent une étape intermédiaire du processus de formation des produits d'oxydation anodique d'un alliage 2Fe-Me(Me = Fe, Co, Ni, Mn, Zn).

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) G. Keller, *Thèse*, Berne, 1948.
(2) W. Feitknecht et G. Keller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 262, 1950, p. 61.
(3) W. Feitknecht, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 34.
(4) O. Glemser et E. Gwinner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 240, 1939, p. 161.
(5) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta et A. L. Mackay, *Clay Minerals Bull.*, 4, 1959, p. 15.
(6) M. H. Francombe et H. P. Rooksby, *Clay Minerals Bull.*, 4, 1959, p. 1.
(7) J. Robin, *Ann. Chimie*, 10, 1955, p. 403.
(8) W. Feitknecht et W. Bedert, *Helv. Chim. Acta*, 24, 1941, p. 676.
(9) J. C. Petit, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 878.
(10) J. C. Petit, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3255.
(11) H. Forestier et J. C. Petit, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4367.
(12) J. M. Trautmann, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 652.
(13) J. Besson, *Ann. Chimie*, 2, 1947, p. 527.
(14) J. Vávra, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 657.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution en solution des nitrates basiques de scandium.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage** et M. **Jacques Faucherre**, présentée par M. Georges Chaudron.

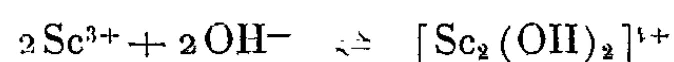
L'addition d'un équivalent de base forte à une solution de nitrate de scandium conduit à un nitrate basique soluble dont le cation est bicondensé et correspond à la formule $[Sc_2(OH)_2]^{4+}$. Analogies avec l'aluminium.

Toute une série de nitrates basiques de scandium a été mise en évidence à l'état solide par décomposition thermique du nitrate de scandium [(1), (2), (3)]. Nous nous proposons d'examiner leur comportement en solution aqueuse et de déterminer la structure des ions correspondants par les méthodes cryoscopiques et potentiométriques déjà préconisées par l'un de nous (4) pour une telle étude.

1° *Potentiométrie.* — Les courbes de titrage par KOH de $Sc(NO_3)_3$ 10^{-1} et 10^{-2}M en présence de KNO_3 1M sont représentées sur la figure 1. Nous observons un léger saut de pH pour $x = 1$ (x, nombre de molécules de KOH ajoutées par ion Sc^{3+}). Les courbes ne coïncidant pas dans la région tamponnée, il doit donc exister un ou plusieurs ions basiques en présence des ions simples en solution (4). La théorie de Bye (5), relative aux mesures de pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée de la courbe de titrage, permet d'en déterminer le degré de condensation.

Soit l'équation de réaction : $n\,Mn' + POH^- \rightleftharpoons n'\,An$ où n et n' représentent les degrés de condensation des ions A et M, et P le nombre d'ions OH^- mis en jeu. La relation $\partial pH/\partial \log V = (n - n')/P$, V représentant les volumes de dilution, permet de déterminer n et n'. Nous partons de solutions 10^{-1}M de $Sc(NO_3)_3$ dans KNO_3 1M auxquelles nous avons ajouté des quantités variables de KOH 1 M selon la valeur de x désirée.

Pour les divers stades x du titrage nous avons effectué trois dilutions successives dans les rapports 1/2, 1/4 et 1/8 avec KNO_3 1M. Nous avons obtenu quatre courbes parallèles pour les quatre valeurs $x = 0,2$, 0,4, 0,6 et 0,8 dont les pentes (mentionnées sur la figure 2 pour chaque droite) ont une valeur moyenne de 0,50. Le pH varie donc de 0,50 unité pour une dilution de 10. De la relation précédente nous tirons : $n = 2$. La réaction de formation du premier ion basique de scandium est donc du type



$$2\,Sc^{3+} + 2\,OH^- \rightleftharpoons [Sc_2(OH)_2]^{4+}$$

soit $[Sc_2O]^{4+}$ aux molécules d'eau près, le scandium dans ce cas se comportant comme l'aluminium (4).

La variation linéaire du pH en fonction de la dilution entre $x = 0$ et $x = 1$ est un critère de l'existence d'un seul et unique ion basique (4), condition indispensable pour confirmer la structure de cet ion par cryoscopie.

2° *Cryoscopie.* — Nous avons effectué dans l'eutectique KNO_3-glace une série de titrages cryoscopiques par KOH du nitrate de scandium à différentes concentrations. Nous avons opéré en flacons séparés, avec de la potasse 4 M, afin de pouvoir négliger les augmentations de volume

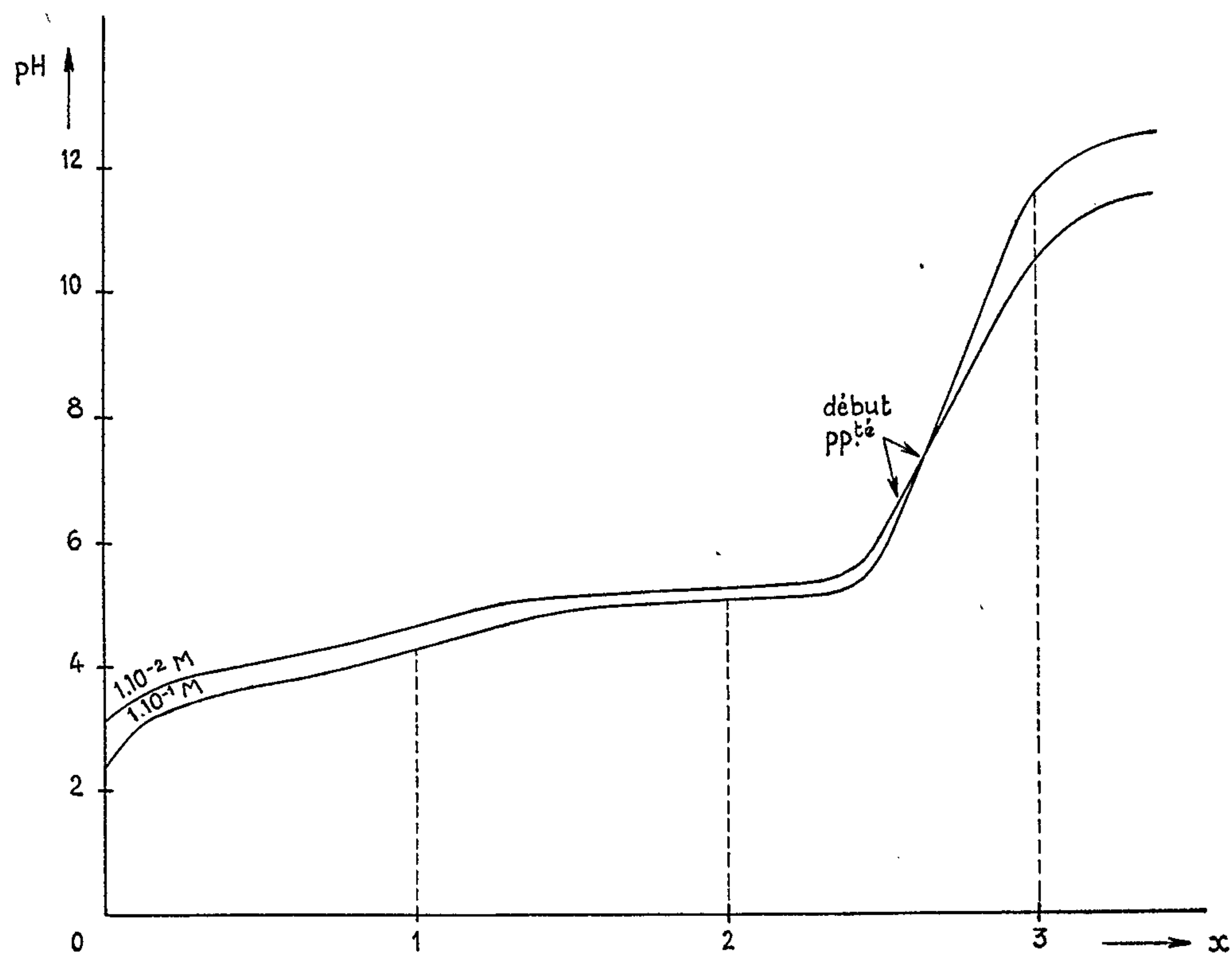


Fig. 1.

dues à l'addition de ce réactif et d'éliminer l'influence perturbatrice du gaz carbonique. Les courbes $K = f(c)$ représentées sur la figure 3, où c est la concentration en ions Sc sous leurs différentes formes exprimée en atomes-grammes pour 100 g de solvant, permettent de calculer par

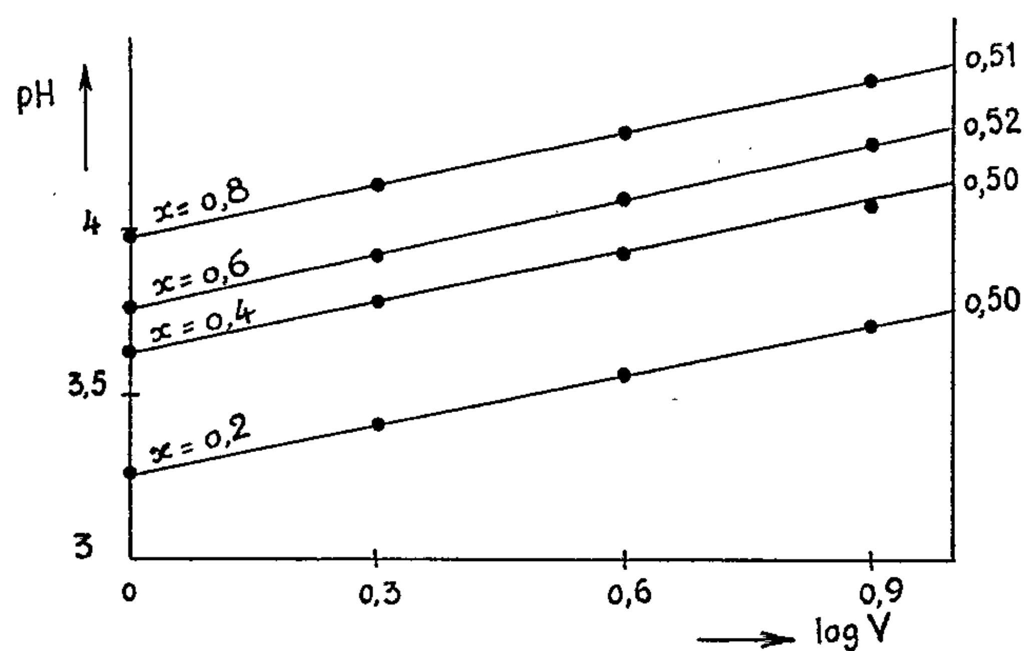


Fig. 2.

extrapolation les valeurs des abaissements moléculaires à l'origine K_0 et K'_0 respectivement de l'ion simple Sc^{3+} et de l'ion basique obtenu pour $x = 1$. Exemple : pour $c = 0,04$, on trouve respectivement $\Delta t = 1,38°C$ et $\Delta t' = 0,68°C$, d'où $K = (\Delta t/c) = 34,5$ et $K' = 17,0$. On obtient par extrapolation : $K_0 = 25,0$ et $K'_0 = 12,5$. Le nombre de particules en solution pour $x = 0$ est donc deux fois plus grand que pour $x = 1$. On doit donc admettre en solution l'existence d'un ion basique bicondensé du type

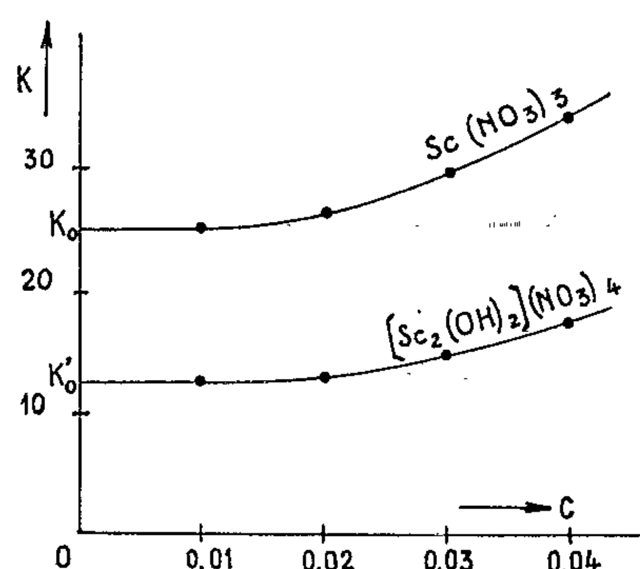


Fig. 3.

$[Sc_2(OH)_2]^{4+}$ conformément aux résultats potentiométriques et aux travaux antérieurs (6).

Pour $x = 2$, il semble apparaître un deuxième ion basique soluble du type $[Sc_4(OH)_8]^{4+}$ qui se dépolymériserait sous l'action de la dilution et dont l'étude sera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) W. Crookes, *Chem. News*, 98, 1908, p. 274.
(2) P. B. Sarkar, *Ann. chim.*, [10], 7, 1927, p. 207.
(3) L. N. Komissarova, G. Pouchkina et I. Spintsin, *Sh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, [8], 6, 1963, p. 1384.
(4) J. Faucherre, *Bull. Soc. chim.*, 20, 1953, p. 1117 et 21, 1954, p. 128 et 253.
(5) J. Bye, *Bull. Soc. chim.*, 1942, p. 360.
(6) G. Biedermann et M. Kilpatrick. *Acta. Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1327.

(Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Reims.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Critère pour l'identification d'eau zéolitique dans les hydrates en analyse thermique différentielle et en thermogravimétrie.* Note (*) de Mlle **Marie-Hélène Grange**, présentée par M. Georges Champetier.

L'application à l'étude des états d'hydratation de la stilbite, de l'analyse thermique différentielle et de la thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau constante en montée et descente linéaires de température, permet une vérification satisfaisante du critère proposé pour identifier une eau de nature zéolitique à partir des formes particulières des diagrammes donnés par ces deux méthodes.

Le problème de l'identification de l'eau de nature zéolitique dans les hydrates de composés minéraux a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1), (2), (3)]. Récemment P. Barret et F. Lavanant (4) admettant la divariance du système constitué par la vapeur d'eau et les phases solides en équilibre, dans le cas d'une eau d'hydratation de nature zéolitique, ont établi directement à l'aide d'une méthode thermogravimétrique originale, les familles d'isostères correspondant à de l'eau zéolitique dans les aluminates de calcium hydratés hexagonaux. Dans une Note précédente (5) nous avons proposé une notation particulière pour désigner cette eau dans la formule chimique du corps.

En nous basant également sur l'hypothèse de la divariance des systèmes vapeur d'eau-phases solides dans le cas des zéolites, bien que cette divariance puisse être mise en défaut dans certains cas (1) nous proposons un critère d'identification de l'eau zéolitique fourni par l'analyse thermique différentielle sous pression de vapeur d'eau constante en montée et descente linéaires de température associée à la thermogravimétrie.

Notre méthode suppose que le départ ou la fixation de cette eau zéolitique s'accompagnent dans un intervalle de température assez limité, d'un effet thermique notable. Pour établir expérimentalement sa valeur, nous avons choisi des échantillons d'une zéolite classique, la stilbite de formule $Ca[Al_2Si_7O_{18}]\,7H_2O^*$. Cette zéolite présente cependant des particularités qui se manifestent par des variations de pente de sa courbe d'analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau constante (*fig.* 1).

Une faible masse (5 mg) de stilbite est soumise à une montée lente de température (25°C/h) suivie d'une descente de température couvrant le même domaine, avec la même vitesse, dans l'appareillage que nous avons spécialement mis au point pour l'étude des hydrates sous pression de vapeur d'eau constante en utilisant les principes de la méthode de microanalyse thermique différentielle de Ch. Mazières (6). Nos essais successifs ont été effectués à plusieurs paliers de pression de vapeur d'eau : entre 4 et 40 mm de mercure.

Pour chaque pression nous observons (*fig.* 1) trois minimums successifs d'amplitude différente, dans un domaine de température qui dépend de la pression de vapeur d'eau choisie (par exemple 119-144°C pour $P_{H_2O} = 26$ mm de mercure). En descente de température la courbe présente trois maximums successifs, presque symétriques des minimums précédents par rapport à un axe parallèle à l'axe des abscisses. On obtient donc dans ce cas un diagramme dans lequel :

a. les pics de déshydratation et de réhydratation sont étalés;

b. ces pics présentent un domaine commun de température.

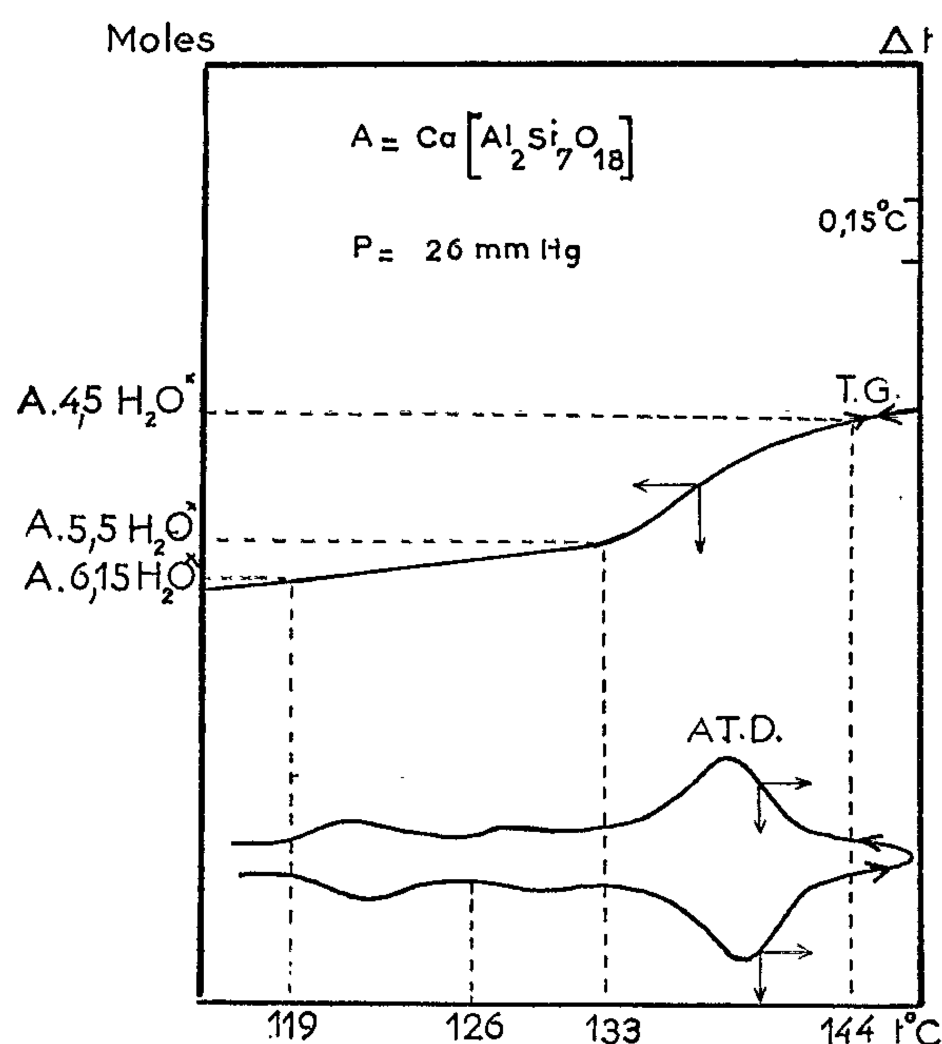


Fig. 1.

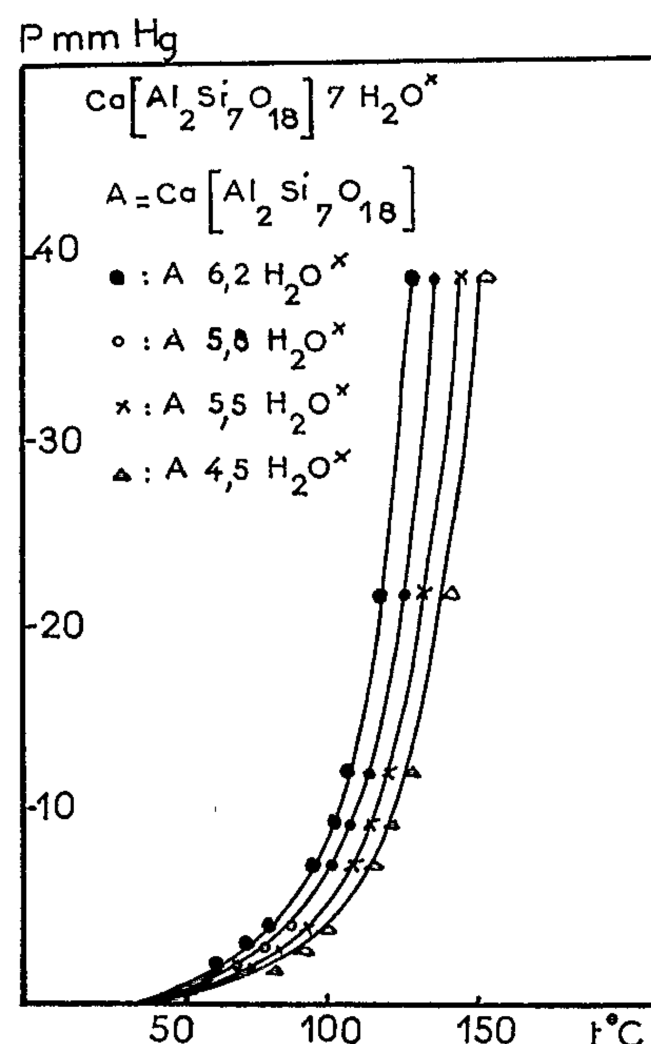


Fig. 2.

L'allure de ces courbes suggère plusieurs remarques :

1° Les échanges d'eau entre la stilbite et la phase vapeur sont réversibles.

2° Le système constitué par la vapeur d'eau, la phase solide initiale et la phase solide finale ne peut être univariant. En effet si l'on considère un système réversible univariant tel que

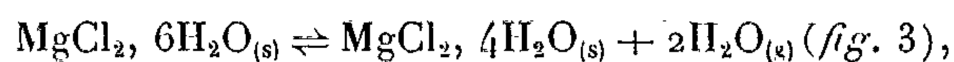
$$MgCl_2,\ 6H_2O_{(s)} \rightleftharpoons MgCl_2,\ 4H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)}\ (\textit{fig. } 3),$$

l'analyse thermique différentielle sous pression de vapeur d'eau constante donne un diagramme dans lequel :

a. le pic de déshydratation et le pic de réhydratation sont aigus et couvrent un domaine étroit de température;

b. la température du début de réhydratation est toujours inférieure ou égale à la température du début de déshydratation.

Les différences de ces deux types de diagrammes s'expliquent aisément, si l'on considère les courbes d'équilibre P, T dans chacun des cas.



Lorsqu'il s'agit d'un système univariant, il existe dans le diagramme P, T une courbe d'équilibre unique (*fig.* 3). En analyse thermique différentielle sous une pression de vapeur d'eau P_0 constante la déshydratation en montée de température ne peut débuter qu'à partir de la température d'équilibre θ_0 correspondant à cette pression et se poursuivre que pour des températures supérieures à θ_0. Inversement, en descente de température, la réhydratation ne peut débuter qu'à partir de θ_0 et se poursuivre qu'au-dessous de θ_0. Les deux pics de déshydratation et de réhydratation ne recouvrent jamais aucun domaine commun de température.

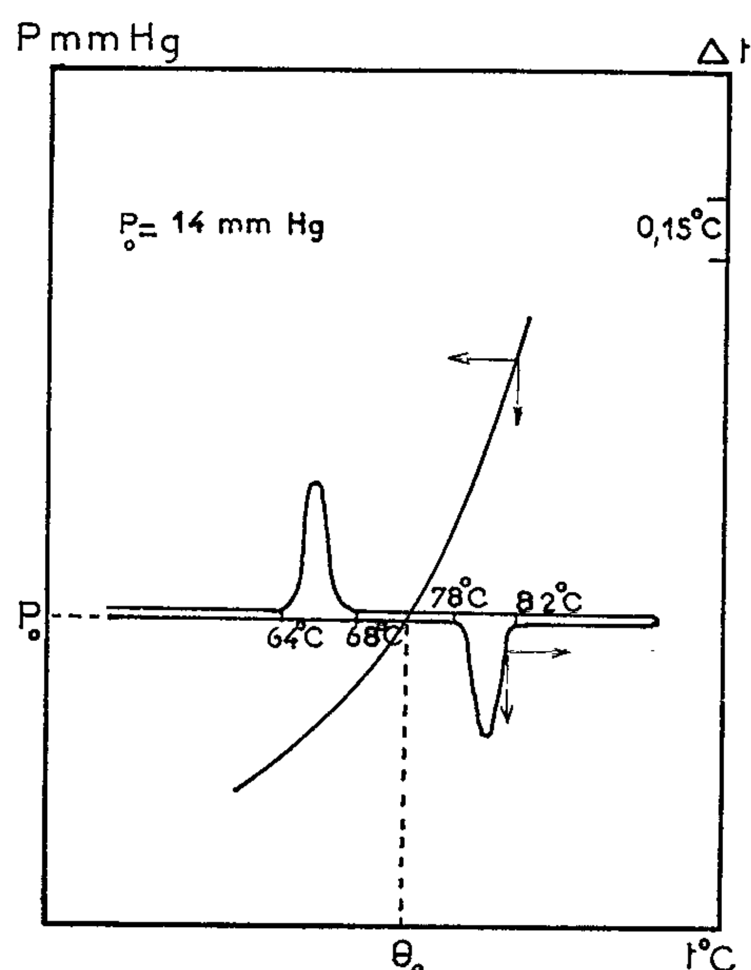


Fig. 3.

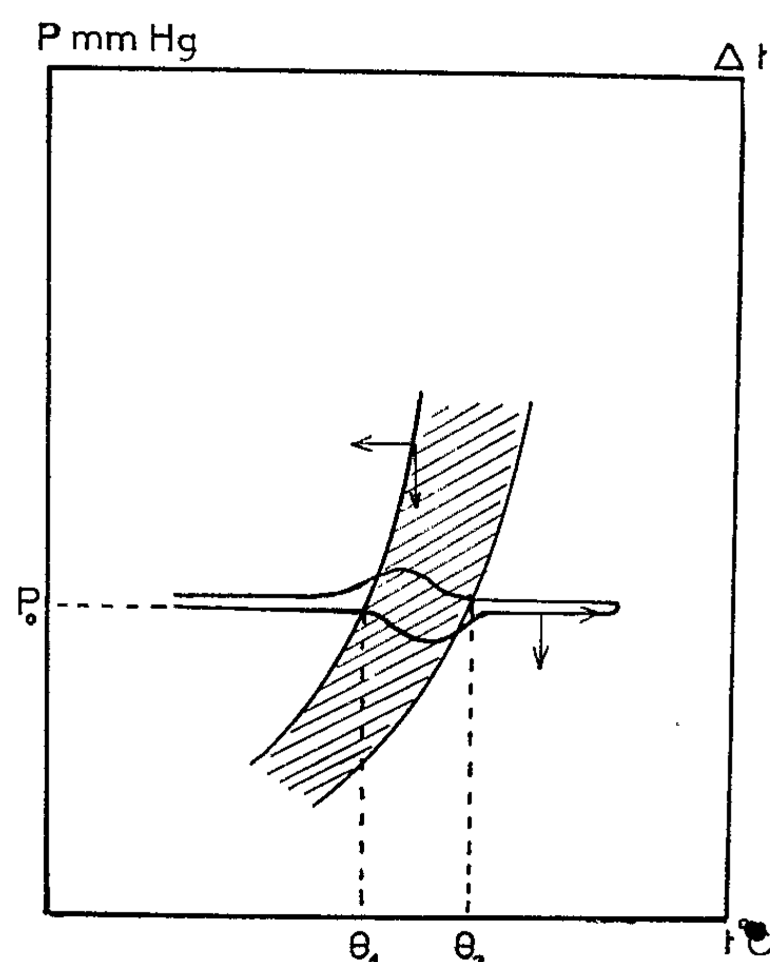


Fig. 4.

Fig. 3. — Système univariant $MgCl_2, 6H_2O\ (s) \rightleftarrows MgCl_2, 4H_2O\ (s) + 2H_2O\ (g)$.

Fig. 4. — Système divariant.

Lorsque le système est divariant il existe dans le diagramme P, T une famille d'isostères (*fig.* 4). Nous avons pu en utilisant la même méthode que F. Lavanant [7] construire la famille d'isostères de la stilbite dans le domaine de température indiqué (*fig.* 2).

Ainsi, sous $P_{H_2O} = 26$ mm de mercure, entre 133 et 144°C, l'effet thermique de déshydratation (*fig.* 1) se manifeste sur la courbe d'analyse thermique différentielle à partir de la limite inférieure $\theta_1 = 133$°C et se poursuit jusqu'à une température égale ou supérieure à $\theta_2 = 144$°C, limite supérieure du domaine des isostères. En descente de température, le début de la réhydratation se situe à une température égale ou légèrement inférieure à θ_2 et se poursuit jusqu'à une température égale ou inférieure à θ_1. Dans ce cas les deux pics de réhydratation et de déshydratation présentent un large domaine commun de température.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau constante présentent les mêmes particularités (*fig.* 1) à ceci près qu'en descente de température la courbe de réhydratation se superpose à la courbe de déshydratation, alors que pour un système univariant, les deux paliers de déshydratation et de réhydratation ne comportent aucun domaine commun de température.

Il convient de remarquer que le critère proposé basé sur la divariance du système ne permet pas toujours à lui seul de faire la distinction entre les différentes natures d'eau intervenant dans de tels systèmes, par exemple entre eau zéolitique et eau adsorbée. Il peut arriver également que la divariance du système soit due à d'autres causes comme la miscibilité totale ou partielle des phases solides initiale et finale. Cependant, joint à diverses autres observations expérimentales, et aux études de structure, ce critère peut contribuer à l'identification de l'eau de nature zéolitique dans un hydrate comme nous l'avons montré à propos de la stilbite. De plus, l'intérêt de notre méthode expérimentale associant l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau constante en montée et descente linéaires de température provient plus généralement de ce qu'elle permet de faire correspondre chaque point des deux diagrammes relatifs à des valeurs identiques de la température et de la pression de vapeur d'eau entre 0 et 700 mm de mercure.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) H. Chihara et C. Nakatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, n° 9, 1959, p. 903-908; H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, n° 9, 1959, p. 908-912.
(2) R. M. Barrer et G. C. Bratt, *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 1959, p. 130-166.
(3) P. Ducros, *Thèse d'état* (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 85-112).
(4) P. Barret et F. Lavanant, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1122.
(5) P. Barret et Mlle M. H. Grange, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2492.
(6) Ch. Mazières, *Ann. Chem.*, Paris, 6, 1961, p. 575-622.
(7) F. Lavanant, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Dijon.*)
2, *boulevard Gabriel.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'autoxypolymérisation de l'α-pinène.* Note (*) de MM. **Michel Vidal** et **Paul Arnaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'étude expérimentale de l'autoxydation de l'α-pinène montre que les caractères macroscopiques des réactions de formation des hydroperoxydes et des réactions d'autoxypolymérisation sont nettement différenciés. Ces résultats permettent d'admettre que ces dernières sont essentiellement initiées par les radicaux hydrocarbonés.

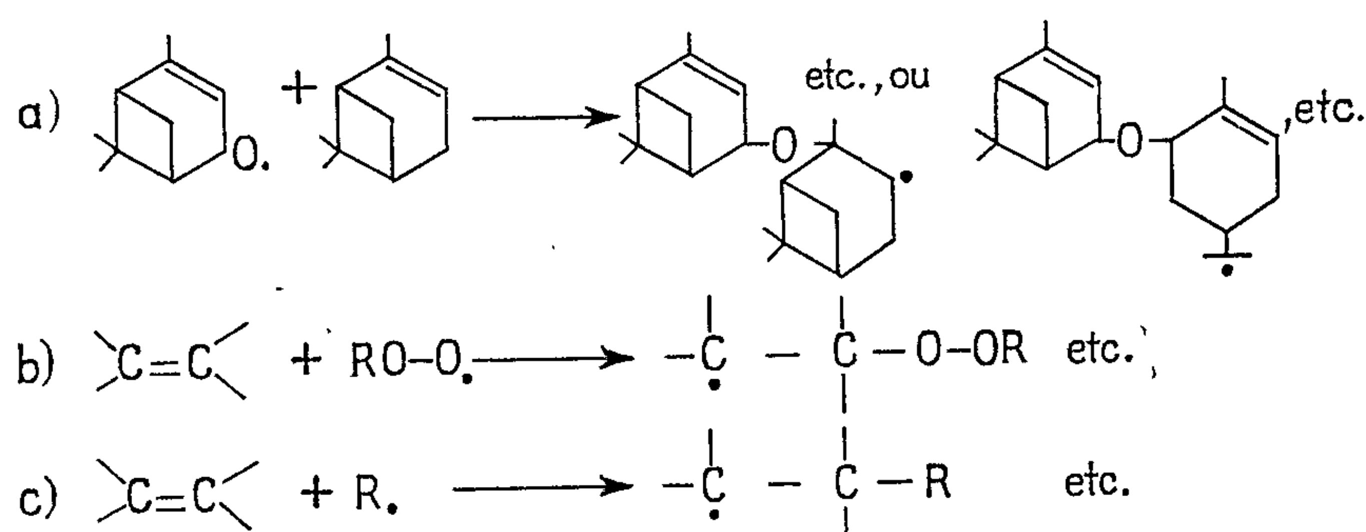
Une étude visant à définir les conditions optimales d'obtention des hydroperoxydes de l'α-pinène par autoxydation, nous a conduits à considérer la formation des autoxypolymères au cours de cette réaction.

La théorie de l'autoxydation des oléfines a été appliquée au cas de l'α-pinène, par Dupont ([1]); le phénomène comporte trois groupes de réactions :

1° la formation d'hydroperoxydes par un mécanisme radicalaire « type 1 » bien connu conduisant à l'hydroperoxyde de verbényle. Moore et coll. ([2]) ont cependant démontré la formation secondaire des hydroperoxydes de pinocarvyle et de myrtényle.

2° L'évolution des hydroperoxydes vers des produits d'oxydation stables : alcools, aldéhydes, cétones terpéniques.

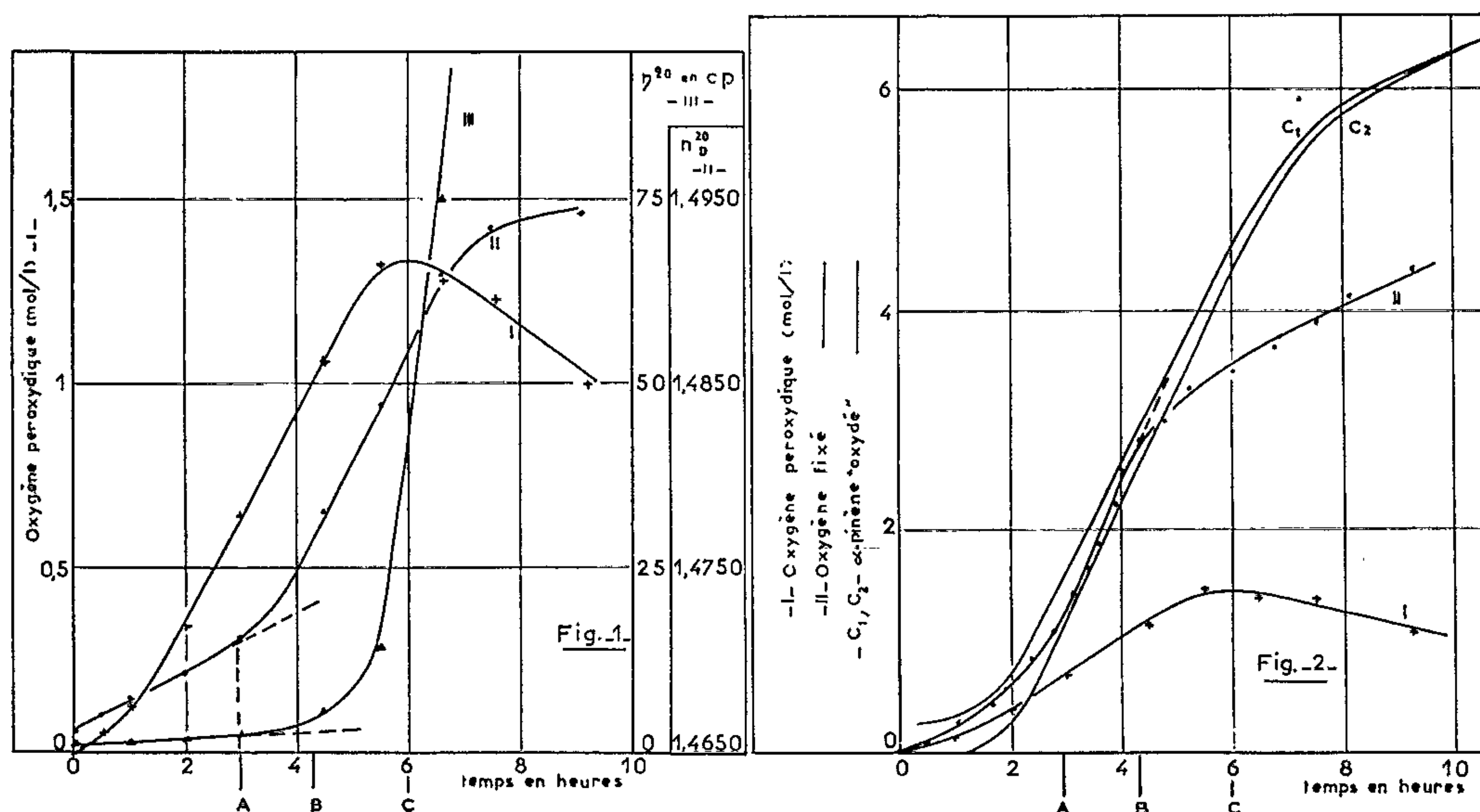
3° L'autoxypolymérisation, moins connue, qui met en jeu l'addition de radicaux sur la double liaison de l'α-pinène. Trois mécanismes « type 2 » sont ici à envisager :



L'autoxypolymérisation peut, en effet, être initiée par les radicaux qui initient les chaînes d'oxydation et par le premier ou second porteur de la chaîne d'oxydation. Dupont ([1]), Lombard et Kohler ([3]) admettent que l'initiation des réactions d'autoxypolymérisation se fait suivant le mécanisme « type 2 *a* », Lombard [([4]), ([5])] a d'ailleurs démontré que, pour 25 % des autoxypolymères de l'α-pinène, les ponts entre les unités terpéniques en C_{10} se font par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène. La présente Note résume quelques résultats expérimentaux et les hypothèses qu'ils

permettent de formuler sur le mécanisme de formation de ces autoxypolymères.

Techniques et résultats. — Au cours d'une première série d'expériences, nous avons suivi l'évolution d'une solution d'α-pinène, autoxydée à 90°C, à l'obscurité, sous une pression d'oxygène de 1 atm, le débit du gaz étant largement excédentaire. On a mis en œuvre des mesures d'indices de réfraction (courbe II, *fig.* 1), des mesures de viscosité (tubes Baumé) (courbe III, *fig.* 1), des dosages de l'oxygène peroxydique par la méthode iodométrique de Kokatnur et Jelling (⁶) (courbes I, *fig.* 1 et 2), des dosages de l'α-pinène en utilisant la méthode de l'étalon interne sur un chromatographe en phase gazeuse « Perkin-Elmer 226 » et une colonne Apiezon L de 33 m. Les courbes « erreurs limites » C_1 et C_2 (*fig.* 2), construites à partir des valeurs données par le dosage et de sa précision, donnent le nombre de moles d'α-pinène qui ont réagi à un instant donné pour 1 l d'α-pinène soumis à l'autoxydation (on néglige la variation de volume de la solution).



Autoxydation de l'α-pinène à 90°C et à l'obscurité.
Étude de la solution autoxydée en fonction du temps d'oxydation.

Au cours d'une deuxième série d'expériences, nous avons déterminé l'oxygène fixé par la solution autoxydée. Les conditions expérimentales d'oxydation sont identiques aux précédentes. Cependant, l'appareillage étant cette fois étanche, nous avons éliminé l'aldéhyde formique et l'anhydride carbonique formés, en effectuant des purges toutes les 20 mn environ. La courbe II (*fig.* 2) donne le nombre de moles fixées pour 1 l de solution soumis à l'autoxydation.

On remarquera l'importance des réactions d'autoxypolymérisation, souvent négligées dans l'étude des phénomènes d'autoxydation. Alors que

la viscosité de l'α-pinène est de 1,46 cP, au bout de 9 h 15 mn d'oxydation, la viscosité de la solution autoxydée atteint 590 cP.

Jusqu'en B (4 h 20 mn d'oxydation) il y a fixation d'une mole d'oxygène pour une mole d'α-pinène consommée, ce qui correspond au bilan global de la réaction de formation des hydroperoxydes; dans cette zone la variation de la viscosité reste négligeable. A partir de B, alors que 40 % de l'α-pinène seulement ont réagi, la vitesse de fixation de O_2 diminue tandis que la vitesse de réaction de l'α-pinène reste constante; simultanément, on note une augmentation importante de la viscosité de la solution autoxydée.

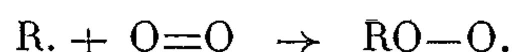
Discussion. — L'ensemble de ces résultats ne peut s'interpréter que par la formation de polymères mettant en jeu l'addition de radicaux sur la double liaison de l'α-pinène.

La discontinuité en A (3 h d'oxydation) permet de définir une période d'induction des réactions d'autoxypolymérisation. La durée de cette période est, dans les conditions mentionnées, de 3 h, alors que la période d'induction de la réaction de formation des hydroperoxydes est, à 90°C, négligeable. Cette différence entre les caractères macroscopiques des deux réactions ne s'explique que si l'on admet :

1° que la diminution de la vitesse de fixation de l'oxygène, par la solution autoxydée, est due à une diminution de la solubilité du gaz dans la solution;

2° que les radicaux oxygénés : RO., RO—O., attaquent préférentiellement en position α de la double liaison de l'α-pinène suivant le mécanisme « type 1 », tandis que les radicaux hydrocarbonés attaquent la double liaison suivant le mécanisme « type 2*c* ».

En effet, tant que la solubilité de l'oxygène est suffisante, l'autoxypolymérisation est inhibée au profit de la réaction

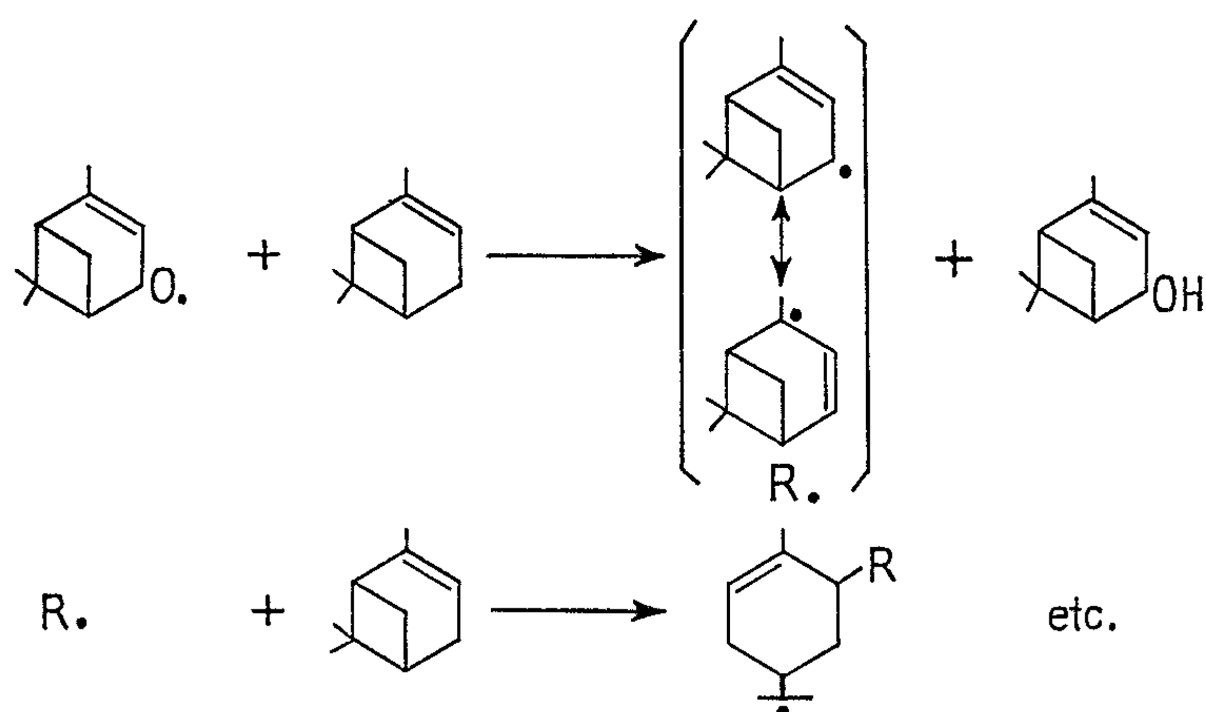


$$R. + O{=}O \rightarrow RO{-}O.$$

Lorsque cette solubilité diminue, en B, les radicaux hydrocarbonés n'étant plus quantitativement captés par l'oxygène, initient les réactions d'autoxypolymérisation suivant le mécanisme « type 2 *c* ». Il est évident que, si l'on admet ce rôle inhibiteur de l'oxygène vis-à-vis de l'autoxypolymérisation, A et B devraient être confondus. On peut cependant expliquer le fait que des variations sensibles des propriétés physiques de la solution autoxydée précèdent la diminution de la vitesse de fixation de l'oxygène : A la formation d'autoxypolymères par polymérisation thermosensibilisée, se superposent les dimérisations qui influent moins sur le bilan global en oxygène de l'autoxydation. Il faut d'ailleurs noter que les variations de viscosité restent, dans la zone A-B, négligeables par rapport aux variations ultérieures.

En conclusion les résultats que nous venons d'exposer semblent démontrer que l'autoxypolymérisation de l'α-pinène est essentiellement initiée par

les radicaux hydrocarbonés. Cette hypothèse permet seule d'expliquer la durée anormalement longue de la période d'induction de cette réaction et sa vitesse élevée, démontrée par la pente de la courbe $\eta^{20} = f(t)$, lorsque cette période est terminée. L'autoxypolymérisation, inhibée au cours de cette première période par l'oxygène dissous, est au contraire activée par les hydroperoxydes formés au cours de cette phase initiale lorsque la solubilité de ce gaz diminue. Le mécanisme proposé peut se schématiser comme suit :



Il est normal d'admettre que ces réactions thermosensibilisées mettent en jeu outre l'α-pinène, les composés oxygénés en C_{10} formés par stabilisation des hydroperoxydes.

Un tel mécanisme conduit à des polymères dans lesquels les ponts entre unités terpéniques en C_{10} se font surtout par l'intermédiaire de liaisons C—C. L'autoxypolymérisation initiée par les radicaux oxygénés ne doit être que secondaire, ce qui expliquerait par ailleurs le faible pourcentage des autoxypolymères oxygénés de Lombard.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) G. Dupont, *Bull. Soc. chim.* 1948, p. 838.
(2) R. N. Moore, C. Columbic et G. S. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1173.
(3) R. Lombard et A. Kohler, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 639.
(4) R. Lombard, *Bull. Soc. chim.*, 1947, p. 251.
(5) R. Lombard, *Bull. Soc. chim.*, 1947, p. 256.
(6) V. R. Kokatnur et M. Jelling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1432.

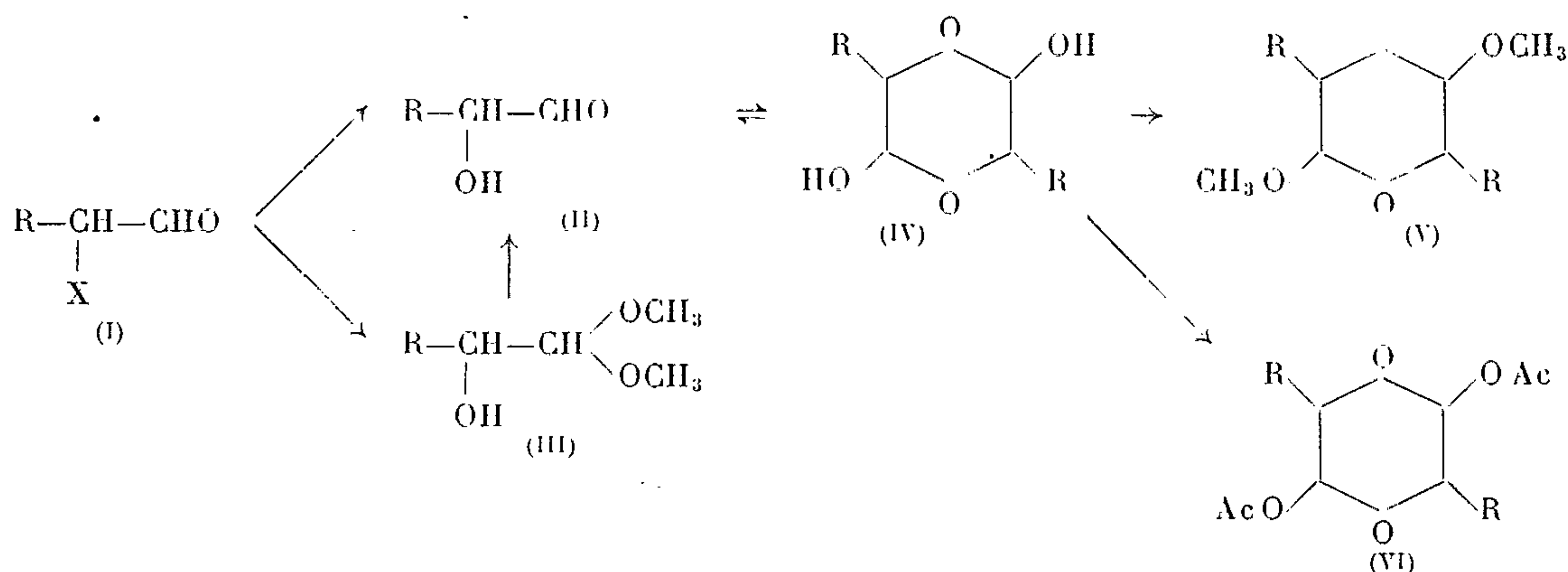
(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les α-hydroxyaldéhydes et leurs isomérisations en hydroxycétones*. Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **François Druesne**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-hydroxyaldéhydes ont été préparés par une méthode nouvelle, à l'état plus pur et plus stable. Le spectre de leurs solutions indique un équilibre monomère-dimère. D'après la résonance magnétique nucléaire, le dimère a une structure hexagonale. Leur isomérisation en hydroxycétones, classique en milieu basique, a été réalisée en milieu acide. Les méthoxycétones ont été également obtenues par transposition.

On sait que l'hydrolyse alcaline des aldéhydes α-halogénés (I) ([2]) permet d'obtenir des hydroxyaldéhydes (II) sous forme de dimères, auxquels on attribue généralement une formule dioxannique (IV). Celle-ci reste à démontrer, surtout que dans l'exemple ramifié de l'hydroxyisobutanal, le cycle s'est révélé pentagonal (dioxolanne) ([1]). Nous avons repris l'étude des α-hydroxyaldéhydes avec trois exemples à structure linéaire.

Préparation. — L'hydrolyse des α-halogénoaldéhydes a permis d'isoler les hydroxyaldéhydes avec des rendements irréguliers, et les produits présentent des points de fusion mal définis ([2]). Nous les avons préparés par une voie nouvelle. Les hydroxyacétals (III), résultant de l'action des alcoolates sur les α-halogénoaldéhydes ([3]) ont été désacétalisés en solution dans l'acétone par la quantité stœchiométrique d'eau en présence d'une trace d'acide. Le rendement est excellent, et le produit obtenu présente un point de fusion net et reproductible [F 129° en C_7 contre 100 à 117° antérieurement indiqué ([2])]. La solubilité est pratiquement nulle dans les solvants non polaires (éther de pétrole, tétrachlorure de carbone). Elle est assez bonne (par ordre croissant) dans le chloroforme, l'éther, l'acétone.

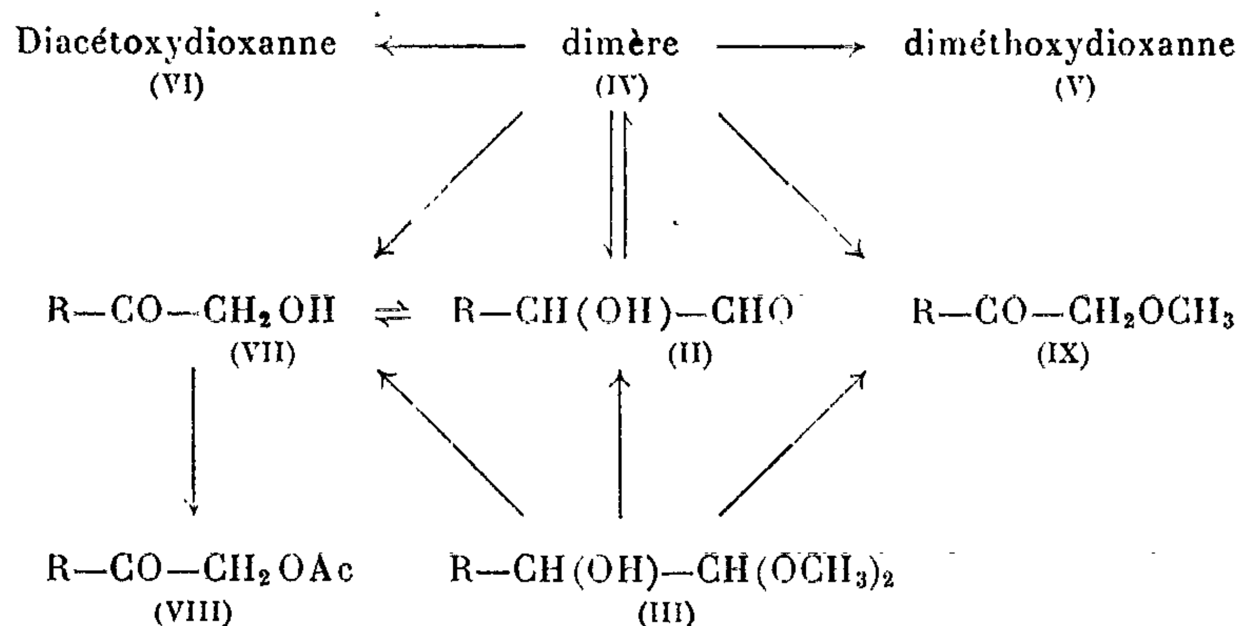


Polymérisation. — Le produit isolé, dimère d'après la cryoscopie, a été examiné par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) dans l'acétone deutérée. Le spectre est très simple, étroitement analogue à celui des dérivés correspondants de type dithianne et nettement différent de celui

du composé isobutyrique analogue dont le type dioxolannique est démontré ([1]). Les spectres ont été examinés également pour les dérivés méthylés (V) et acétylés (VI), ces derniers ayant été obtenus par R. Muths ([4]). Les conclusions sont les mêmes.

La dépolymérisation, qui s'est révélée facile en milieu alcalin dans les dérivés sulfurés, avec isolement d'α-mercaptoaldéhydes, n'a pas été possible. On peut cependant montrer que le monomère (II) existe en faible quantité en équilibre avec le dimère. Différentes réactions ne peuvent s'interpréter que par son intermédiaire. La preuve directe est apportée par l'apparition d'une bande faible à 288 mμ dans les spectres des solutions diluées dans le chloroforme ou dans l'acétonitrile. Pourtant, le monomère semble avoir été isolé dans le cas de l'α-hydroxyisobutanal ([5]).

Isomérisation en cétone. — On connaît depuis longtemps l'existence d'un équilibre (II) ⇌ (VII), en milieu basique. On l'interprète au moyen d'une forme ène-diol intermédiaire. Dans le présent travail, nous avons observé l'isomérisation (II) → (VII) en milieu acide (H_2SO_4 à 20 %). Elle ressemble alors à la transposition plus générale d'aldéhydes α-substitués en cétones, que nous avons étudiée avec les substituants acétoxy ou amino ([6]), méthoxy ([7]) et méthylthio ([8]). Les deux derniers exemples exigent la même catalyse acide.



Qu'on prenne l'acétal (III), ou le dimère (IV), tous deux générateurs d'hydroxyaldéhyde monomère en milieu acide, l'action d'acide sulfurique à 20 % permet d'isoler facilement l'hydroxycétone (VII). C'est un produit liquide, donnant un pic unique à la chromatographie. Il donne la même osazone (F 162°) que l'hydroxyaldéhyde. Par acétylation pyridinée, on obtient l'acétoxycétone (VIII) déjà connue ([9]).

La même transposition réalisée en milieu acide permet de passer de l'acétal (III) à la méthoxycétone (IX) (par H_2SO_4 concentré à froid, ou par BF_3 à chaud), dont l'exemple butyrique est déjà connu ([7]). Ce type d'isomérisation avait été observé dans l'exemple de l'aldéhyde mandélique ([10]). La même isomérisation a été obtenue en milieu basique. Le dimère (IV) est sodé par l'hydrure de sodium, puis méthylé par le sulfate de méthyle.

Ainsi, la transposition d'hydroxyaldéhydes en cétones est étendue au milieu acide.

	R.	É et F (°C).	Spectres infrarouges et ultraviolets.	R. M. N. (H) (10^{-6}).	DNPH.
Dimère (IV)	C_2H_5....	F 65	3 587 cm^{-1}	4,8	Osazone F 131°
	C_4H_9....	F 119	3 582 »	4,9	» F 172°
	C_5H_{11}....	F 129	3 590 »	4,8	» F 162°
Méthoxy (V)	C_2H_5....	F 66	–	4,6 -4,55	–
	C_4H_9....	F 52	–	4,3 -4,25	–
	C_5H_{11}....	F 55	–	4,95-4,90	–
Acétoxy (VI)	C_2H_5....	F 43	1 758 cm^{-1}	5,9-5,3	–
	C_4H_9....	F 103	1 762 »	5,9-5,3	–
	C_5H_{11}....	F 90	1 760 »	5,9-5,3	–
Hydroxycétone C_7 (VII)...........		$É_{16}$ 96	1 718 cm^{-1}; 3 495 »; 272 mμ	–	Osazone F 162°
Méthoxycétone C_7 (IX)............		$É_3$ 54	1 718 cm^{-1}; 288 mμ	–	DNPH F 78°

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) A. KIRRMANN, J. CANTACUZÈNE, L. VIO et M. MARTIN, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 1067.

(2) A. KIRRMANN, P. CHANCEL, M. VIGNALOU et P. FEDERLIN, *Bull. Soc. chim.*, 1950, p. 707.

(3) *a.* C. L. STEVENS, E. FARKAS et B. GILLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1695; *b.* A. KIRRMANN, R. MUTHS et J. J. RIEHL, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 1469.

(4) R. MUTHS, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1955.

(5) S. DANILOW et V. DANILOWA, *Ber.*, 67, 1934, p. 29.

(6) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 657.

(7) A. KIRRMANN et H. I. JOSCHEK, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 1681.

(8) A. KIRRMANN, L. VIO, J. CANTACUZÈNE et M. MARTIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 728.

(9) J. J. RIEHL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4174.

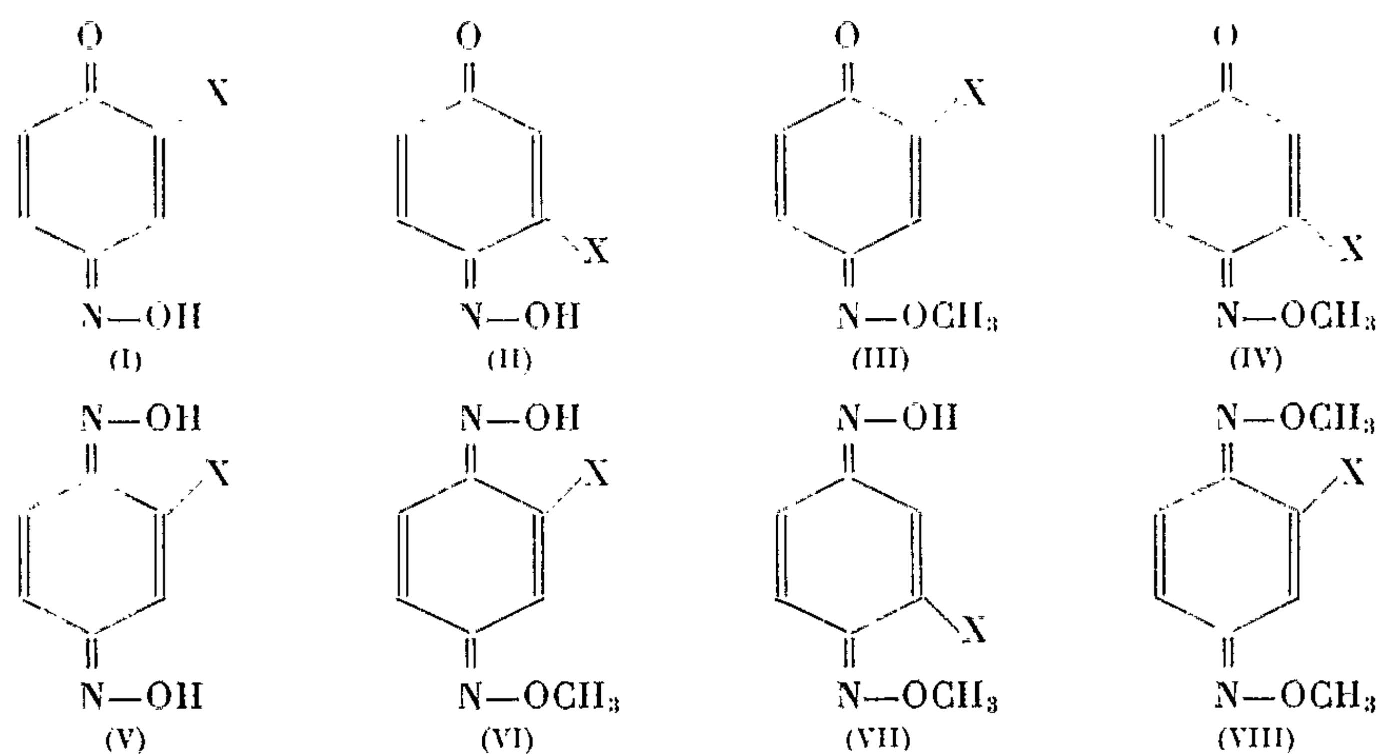
(10) K. HEYNS et W. STUMME, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 2833.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés mono et di-O-méthylés de dioximes de la série de la p-benzoquinone.* Note (*) de MM. **Max Chaillet**, **Alain Dargelos** et **Jean Deschamps**, présentée par M. Georges Champetier.

Les produits correspondant à la substitution par un groupe méthyle de l'hydrogène d'un ou deux groupements $\rangle C=N-OH$ des dioximes dérivant de la *p*-benzoquinone et de trois de ses dérivés monosubstitués ont été obtenus, soit par réactions d'oximation, soit par méthylation directe par le sulfate de méthyle. L'influence des substituants sur ce dernier mode d'obtention a été examinée.

Seuls, à notre connaissance, les dérivés O-méthylés [(III) et (IV)] des monoximes de *p*-benzoquinones [(I) et (II)] avaient été obtenus. Par contre, dans la série des dioximes (V) aucun des composés O-méthylés n'avait jusqu'ici été préparé à l'exception du dérivé monométhylé de la dioxime de la *p*-benzoquinone (VI *a*) obtenu par Hodgson ([1]).



Pour chacune des séries quatre composés ont été étudiés, notés : *a* pour $X=H$, *b* pour $X=Cl$, *c* pour $X=Br$ et *d* pour $X=CH_3$.

Dans une note de laboratoire antérieure ([2]) les conditions de préparation de la di-O-méthyl-*p*-benzoquinone dioxime (VIII *a*) ont été précisées. Nous avons préparé depuis tous les dérivés mono et di-O-méthylés [séries (VI), (VII) et (VIII)] des dioximes de trois dérivés substitués de la *p*-benzoquinone.

Deux groupes de méthodes ont été utilisés :

1° *Action de chlorhydrates d'hydroxylamines.* — Ces réactions sont effectuées en milieu hydroalcoolique sur les monoximes. Ces dérivés étant bien moins oxydants que les *p*-benzoquinones, il n'est plus nécessaire d'être initialement en milieu acide pour éviter l'oxydation de l'hydroxyl-

amine. La réaction se fait mieux à chaud (40°C) et n'est complète qu'au bout de plusieurs jours.

La série (VI) a été ainsi obtenue, soit par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les composés de la série (III), soit par action du chlorhydrate de O-méthylhydroxylamine sur les composés de la série (II). La série (VII) a été préparée par les mêmes réactions respectivement à partir des composés de la série (IV) et de la série (I). Enfin, la série (VIII) résulte de l'action du chlorhydrate de O-méthylhydroxylamine sur les composés des séries (III) et (IV) indifféremment.

2° *Méthylation directe par le sulfate de méthyle.* — Cette méthylation dans le cas des monoximes de *p*-benzoquinones [(I) et (II)] était généralement effectuée en solution aqueuse à pH basique [3]. Une étude systématique de la méthylation de la monoxime de la *p*-benzoquinone (I *a*) nous a conduits à employer le sulfate de méthyle en présence de Na_2CO_3 en milieu hydroalcoolique. Nous avons constaté, de plus, que la série (II) se méthylait beaucoup plus facilement que la série (I) surtout dans les cas *b* et *c*.

Cette remarque peut être également faite pour la préparation de la série (VIII) à partir des composés des séries (VI) et (VII), la première donnant des réactions plus aisées. Un premier examen des diagrammes moléculaires [4] nous avait conduits à envisager que l'hydrogène du groupement oxime en ortho du substituant puisse être plus mobile que celui du groupement =N—OH placé en méta, donc plus facile à substituer par un groupement CH_3.

Cependant, la méthylation directe des composés de la série (V), si elle donne un très mauvais rendement [1 à 2 % de dérivé di-O-méthylé (VIII *a*)] pour la dioxime de la quinone non substituée (V *a*), conduit assez aisément dans le cas des dérivés substitués à un mélange de dérivés di-O-méthylés [série (VIII)] et mono-O-méthylés de la série (VI), à partir de (V *b*) et (V *c*), et seulement au dérivé (VI *d*) à partir de (V *d*). Les dérivés monosubstitués ainsi obtenus ne sont donc pas ceux que les remarques précédentes laissaient prévoir. On peut seulement souligner pour l'instant que la présence d'un substituant facilite la méthylation. Un examen plus détaillé de cette réaction, en relation avec les diagrammes moléculaires est actuellement en cours.

Les produits des séries (VI), (VII) et (VIII) obtenus respectivement par les deux méthodes sont rigoureusement identiques (constantes physiques et spectres infrarouges). Les réactions d'oximation conduisent à de meilleurs rendements que la méthode de méthylation directe. Alors que les quinones correspondantes et les monoximes sont colorées en jaune, tous les produits obtenus sont blancs ou très légèrement jaune pâle. Après

purification, les divers produits ont les points de fusion instantanés par projection suivants :

(VI*a*).....	116°C	(VII*a*).....	116°C	(VIII*a*).....	95°C
(VI*b*).....	200 »	(VII*b*).....	168 »	(VIII*b*).....	95 »
(VI*c*).....	216 »	(VII*c*).....	177 »	(VIII*c*).....	68 »
(VI*d*).....	173 »	(VII*d*).....	156 »	(VIII*d*).....	50 »

Pour tous les composés étudiés, la possibilité d'obtenir des isomères géométriques du type syn et anti doit être envisagée. Dans la série des monoximes, deux produits à points de fusion très différents (95 et 125°C) ont été isolés par Khermann [5] pour le dérivé O-méthylé de la chloro-2-*p*-benzoquinone monoxime-4. Nous avons obtenu un résultat identique au laboratoire; les deux isomères ont des spectres infrarouges très voisins et seule change pratiquement l'intensité de certaines bandes d'absorption [6]. Il semble qu'une semblable séparation ait été obtenue pour le dérivé di-O-méthylé de la dioxime de la chloro-2-*p*-benzoquinone. Ce problème de structure fait partie de l'étude actuellement en cours et sera ultérieurement précisé.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) H. H. Hodgson et A. Kershaw, *J. Chem. Soc.*, 31, 1929, p. 1557.
(2) M. Chaillet et J. Deschamps, *C. R. Soc. Sc. Nat. Phys. Maroc*, 1, 1963, p. 27.
(3) S. Veibel et M. Simensen, *Ber.*, 63, 1930, p. 2447.
(4) J. Deschamps et M. Chaillet, résultats non publiés.
(5) *Lieb. Annalen*, 279, 1894, p. 85.
(6) M. Chaillet, *Thèse* (en cours de rédaction).

(*Laboratoire de Chimie structurale, Faculté des Sciences, Collège Scientifique Universitaire de Pau* et *Département de Chimie, Faculté des Sciences, Rabat.*)

TECTONIQUE. — *Plissements superposés, nappes et métamorphisme dans la région d'Akjoujt (Mauritanie).* Note (*) de M. **Jean Marcelin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les différentes unités allochtones de la région d'Akjoujt ont été affectées de trois phases de plissement successives : un plissement isoclinal, antérieur au charriage et s'accompagnant de l'apparition du métamorphisme régional; un plissement dissymétrique à clivage de fracture générateur du style en nappes; un plissement peu accusé postérieur au charriage.

Des publications récentes ont mis en évidence la présence d'écaillages (1) et de charriages [(2), (3), (4)] dans la région d'Akjoujt (Mauritanie occidentale). Il en résulte une superposition d'unités disposées de bas en haut dans l'ordre suivant : au-dessus des terrains autochtones de la série précambrienne de l'Amsage [(5), (6)] et de sa couverture non métamorphique probablement cambrienne, repose anormalement la série d'Akjoujt proprement dite (7) comprenant des schistes pélitiques, des quartzites et un complexe volcano-sédimentaire (8), métamorphisés dans l'épizone; cet ensemble, compliqué par endroits d'écaillages de plus ou moins grande ampleur, est surmonté localement (9) par des unités granito-gneissiques charriées elles aussi et attribuables au socle précambrien.

Cette tectonique tangentielle est d'âge hercynien (10).

Des observations et mesures structurologiques [(4), (11)], effectuées suivant les conseils et sous la direction de J. Grolier, ont permis de découvrir dans ces diverses unités l'existence de plusieurs phases de plissement, dont l'une est synchrone de la tectonique en nappes.

1° Les schistes pélitiques, quartzites, « greenschists » et prasinites de la série d'Akjoujt *sensu stricto* ont subi en premier lieu un plissement de style isoclinal. Les quartzites rubanés présentent en particulier de beaux plis isoclinaux d'amplitude centimétrique ou métrique, des structures « en meneaux » (12) et une linéation *b* très constante. Dans les schistes la déformation s'est accompagnée de l'apparition d'une schistosité de flux parallèle, sauf dans les charnières, à la stratification ainsi que du plissement et de l'étirement de lentilles de quartz d'exsudation.

Les axes de ces plis sont orientés en moyenne Sud-Ouest - Nord-Est à Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est.

2° Dans les unités de socle allochtone on observe également un premier plissement de style isoclinal, de direction Sud-Ouest - Nord-Est, souligné même dans les faciès les plus cristallins par une linéation marquée par des alignements de minéraux, quelquefois par des charnières isoclinales plus ou moins étirées. Malgré l'homoaxie approximative de ces premiers plis dans la série d'Akjoujt et dans le socle allochtone, on ne peut affirmer leur synchronisme.

3° L'ensemble des roches de la série d'Akjoujt proprement dite a été affecté par une seconde phase de plissement, qui se manifeste le plus souvent par l'apparition d'une schistosité de fracture. Celle-ci affecte les schistes et les roches volcano-sédimentaires, plus rarement les quartzites. Les plis de cette seconde phase sont dissymétriques, de direction Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est à Nord-Ouest - Sud-Est, et très généralement déversés vers l'Est et le Nord-Est. Ils déforment les plis et les linéations de la première phase et s'observent à des échelles variant du millimètre à la dizaine de klomètres, avec tous les intermédiaires.

4° Les unités de socle charrié ont été elles aussi plissées au cours de cette deuxième phase. Aux Hajar Dekhen les plis correspondants ont des axes Nord-Ouest - Sud-Est.

5° Le socle précambrien autochtone s'est comporté de manière rigide pendant la deuxième phase. Des failles anciennes qui avaient donné naissance avant le dépôt paléozoïque à des structures « en touches de piano » ont pu rejouer au cours de cet épisode.

6° Le matériel sédimentaire cambrien surmontant le socle de l'Amsaga a subi pour sa part les contrecoups de cette deuxième phase; on y observe de larges ondulations de couverture ([13]) ainsi que de petits plis ([14]) accompagnés d'un clivage de fracture et de style exactement semblable à ceux des schistes akjoujtiens. Les axes de ces divers plis sont sensiblement parallèles au front de charriage de la série d'Akjoujt sur le cambrien.

7° On observe enfin localement dans les diverses unités l'existence d'une troisième phase de plissement marquée sur les affleurements par des flexures irrégulières, déformant les deux schistosités précédentes et orientées en moyenne Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est. C'est aussi la direction axiale du grand synclinal qui a plissé simultanément l'unité de socle charrié des Hajar Dekhen et sa bordure akjoujtienne après leur mise en contact.

L'influence de ces plissements successifs sur la disposition structurale et sur la cristallisation métamorphique s'établit de la façon suivante :

Le métamorphisme régional des diverses unités coïncide avec les *plissements isoclinaux précoces* : dans les terrains akjoujtiens, de faciès épizonal, la cristallisation des micas dans le plan de schistosité de flux, l'alignement des minéraux suivant la linéation *b* en sont les témoins; dans les schistes cristallins des unités de socle allochtone, la foliation et la linéation minérale représentent visiblement le plan axial et l'axe des plis isoclinaux. Par contre les sédiments cambriens non métamorphiques recouvrant *in situ* le socle amsaguien sont toujours exempts de ces premières déformations.

La deuxième phase de plissement est synchrone et homoaxe des mouvements tangentiels de grande ampleur : le style des plis de cette

phase, leur direction et le sens de leur déversement rendent bien compte d'un déplacement vers le Nord-Est; on observe tous les homologues géométriques entre les microplis à clivage de fracture et les plis couchés de grande amplitude ayant donné naissance aux nappes. Du point de vue pétrologique, cette phase tangentielle a été suivie d'une recristallisation locale d'une partie des phyllites dans le plan de clivage de fracture des schistes épimétamorphiques d'Akjoujt.

En outre le cambrien autochtone qui a subi les contrecoups de cette tectonique sous forme de plis de même style n'a pas été métamorphisé, mis à part un léger dynamo-métamorphisme apparu au contact de la zone frontale.

La troisième phase enfin n'a pas modifié l'équilibre pétrologique de l'ensemble.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J.-P. Destombes et J.-P. Spindler, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, 1961, p. 186-200.

(2) F. Tessier, R. Dars et J. Sougy, *Comptes rendus*, 292, 1961, p. 1186.

(3) R. Giraudon et J. Sougy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 937.

(4) J. Grolier, *Rapport Bur. Rech. géol. min.*, Paris, 1963.

(5) A. Blanchot, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, Dakar, nº 17, 1955 (1953).

(6) J. Barrère, *Rapports Bur. Rech. géol. min.*, Dakar, 1962-1963.

(7) Suivant un front allant de Tourarine à Dhloat Lekhleit, en passant par le Nord d'Atilis, Irarchène, Guelb el Hadej, Afogjane, Akouéjat, l'Est de Kédia Tabrinkout.

(8) J. G. Michaud, *Contribution à l'étude géologique et métallogénique des environs d'Akjoujt* (*Thèse*, Paris, 1964).

(9) Aux Hajar Dekhen, à Kléouat, au Nord-Ouest de Rasremt.

(10) J. Sougy, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73, 1962, p. 871-876.

(11) J. Marcelin, *Rapport Bur. Rech. géol. min.*, Dakar, 1963.

(12) G. Wilson, *Ann. Soc. géol. Belg.*, 84, 1961, p. 510.

(13) Au Nord d'Hareïcha, d'Atilis et d'Afogjane notamment.

(14) Au Guelb el Hadej, au Nord de Sainte-Barbe, à l'Est de Kédia Tabrinkout.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, Dakar.*)

TECTONIQUE. — *Sur la présence d'un contact anormal à l'intérieur de la série cristallophyllienne de la moyenne Dordogne (Massif Central français).* Note (*) de M. **Paul Tempier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une étude systématique des foliations dans la série cristallophyllienne de la moyenne Dordogne, considérée jusqu'ici comme une série inverse, a mis en évidence un contact anormal de style chevauchant, entre micaschistes et gneiss. Cet accident permet de considérer que la série de la moyenne Dordogne est normale.

La série cristallophyllienne de la moyenne Dordogne se situe à l'Ouest du grand sillon houiller du Massif Central français; elle est limitée à l'Ouest par le complexe granitique du Millevaches, au Sud par les schistes et micaschistes de la Châtaigneraie et au Nord par les granites d'Égletons, Meymac et Ussel.

L'ensemble de la série va des micaschistes à deux micas aux anatexites à cordiérite (migmatites fondamentales).

Si l'on fait une coupe suivant un axe Est-Ouest, on trouve :

— Tout d'abord à l'Ouest, une large bande de micaschistes à deux micas s'étendant depuis Marcillac-la-Croisille jusqu'au hameau de la Nouaille et remontant au Nord jusque dans la région de la Chapelle Spinasse. Puis, lui faisant suite à l'Est, un arc étroit de gneiss à deux micas allant de la vallée de l'Auze au hameau du Job, où il disparaît le long de la faille d'Ambrugeat. Le reste de la série est constitué par un ensemble de gneiss et de migmatites (migmatites stratoïdes et migmatites fondamentales).

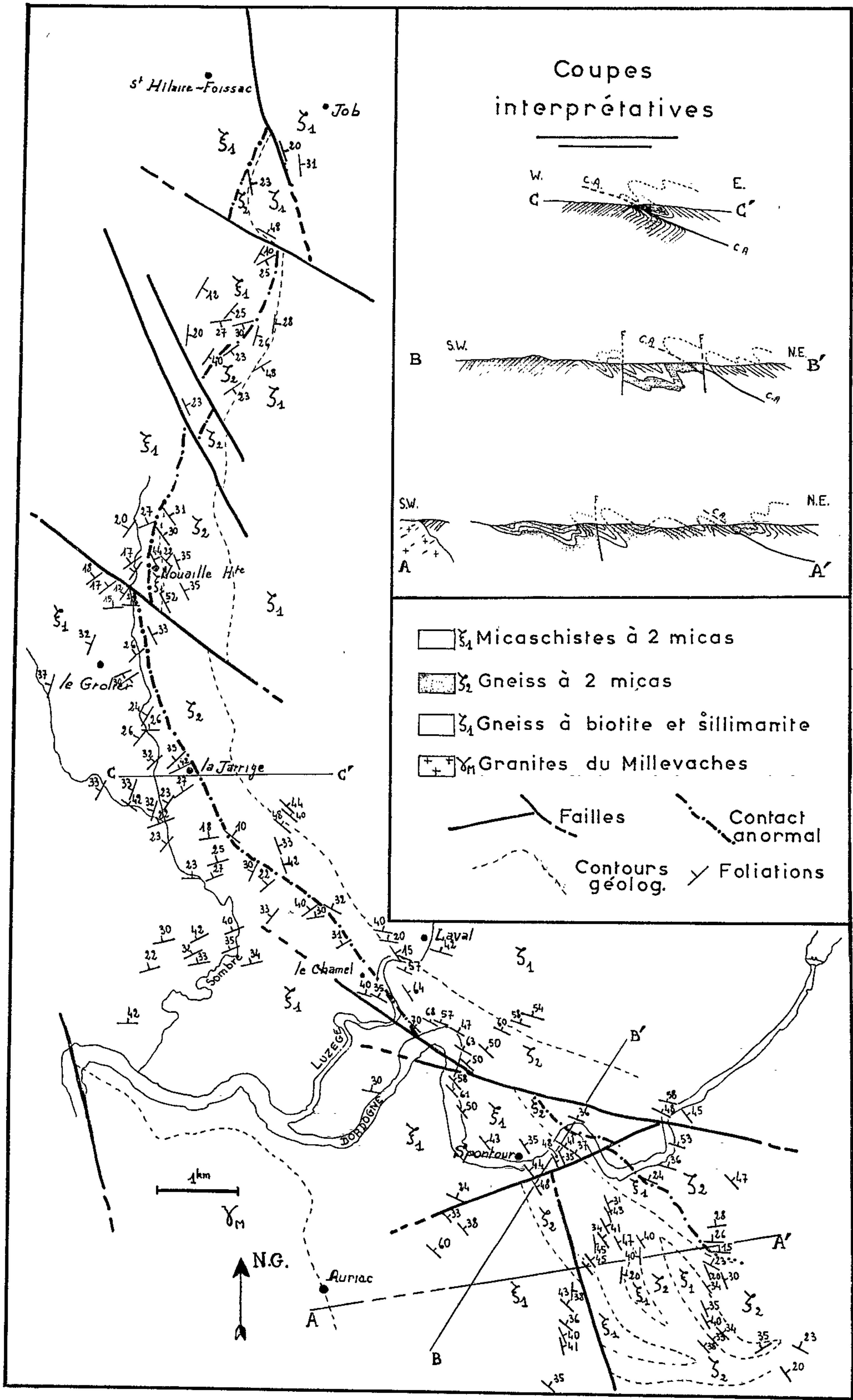
Jusqu'à maintenant, la série de la moyenne Dordogne était considérée comme une série renversée [1], les micaschistes plongeant sous les gneiss à deux micas qui, eux-mêmes, plongent sous les gneiss à biotite et sillimanite. L'ensemble des ectinites disparaissant sous les migmatites.

Or, une étude systématique de la foliation des différents termes de la série met en évidence le fait que les directions relevées dans les micaschistes ne sont pas parallèles à celles relevées dans les gneiss.

Les micaschistes qui sont dans l'Ouest de la série dessinent un vaste synclinal dont l'axe a une direction de 140° Est et un plongement Nord-Ouest; la foliation dans la partie voisine des gneiss a une direction comprise entre 40 et 60° Est (sauf dans le Sud où il y a l'amorce d'un anticlinal) et un pendage au Nord-Ouest.

Par contre, les gneiss et plus particulièrement les gneiss à deux micas qui sont au contact des micaschistes, ont une direction de 150° Est et un pendage de 25 à 45° au Nord-Ouest.

La rupture de direction qui est très nette et brusque, se fait sensiblement suivant un affluent de la Sombre. Ce type de contact m'a conduit à penser qu'il s'agissait d'un contact anormal et plus précisément d'un accident de type chevauchant.



Carte et coupes de la région affectée par le contact anormal.

Une étude systématique de la région a permis de confirmer cette hypothèse. Cartographiquement, c'est un accident qui relaie vers le Sud la faille d'Ambrugeat décrite par de nombreux auteurs ([2]); il s'étend au moins jusqu'au Sud-Est de Spontour (une étude ultérieure des foliations dans la région de Tourniac permettra de préciser ce point). Il est cisaillé par de nombreuses petites failles parallèles à la faille de Mortegoutte décrite par J. Grolier ([3]).

Le contact anormal est souligné localement par de petites zones broyées dans la région du Poteau du Gay, par des filons de quartz et de lamprophyres près du hameau du Chamel et par le développement d'une schistosité de compression oblique sur la foliation et parallèle au contact anormal.

La zone séparant les micaschistes des gneiss à deux micas ne présente guère que des glissements lit à lit qui se traduisent par des stries sur les plans de foliation, l'absence de tout phénomène important de broyage étant sans doute due à la grande plasticité des roches.

Le caractère chevauchant de l'accident est mis en évidence, d'abord par le fait que les gneiss à deux micas reposent sur les micaschistes, et ensuite par l'aspect des zones écrasées qui se disposent parallèlement à la foliation. Enfin il convient de signaler que les micaschistes, sur une largeur de 50 à 100 m près du contact, présentent la même direction et le même pendage que les gneiss, ceci étant dû au chevauchement qui a entraîné de petits lambeaux de micaschistes.

Localisation du chevauchement. — Il sépare dans la plus grande partie les gneiss des micaschistes, mais au niveau du hameau de la Nouaille, le chevauchement se situe dans les micaschistes, et l'on constate sur ce parallèle un développement des gneiss à deux micas qui pourraient présenter ici leur épaisseur normale.

Interprétation. — La présence de cet accident peut s'expliquer si l'on admet à l'origine une série normale ayant subi un plissement par compression, la force de compression venant du Nord-Est.

Cette hypothèse repose sur l'observation de nombreux plis métriques, décamétriques et hectométriques dans les gneiss, plis qui se sont tous déversés au Sud-Ouest et dont les axes ont une direction moyenne de 150° Est et un léger plongement au Nord-Ouest. Une zone de faiblesse existe dans le prolongement de la faille d'Ambrugeat. Il s'est produit, sous la poussée, un décollement du compartiment Est qui est venu chevaucher le compartiment Ouest, avec formation de plis déversés et de plis faillés.

L'appartenance à une même série des différents types d'ectinites est bien démontrée dans la région comprise entre Auriac, Tourniac et Spontour où le chevauchement s'atténue (coupes AA′ et BB′).

Conclusion. — Ces observations suppriment donc une partie des arguments en faveur du renversement total de la série cristallophyllienne de la

moyenne Dordogne, puisque les micaschistes ne plongent plus sous les gneiss. D'autre part, l'étude en cours de cette série semble mettre en évidence le fait que les gneiss à biotite et sillimanite reposent sur les migmatites.

Le seul problème qui subsiste est celui des gneiss à deux micas qui plongent sous les gneiss à biotite et sillimanite. Mais, en fait, il semble bien que la disparition des gneiss à deux micas sous les gneiss à biotite et sillimanite soit due à la présence de plis déversés au Sud-Ouest, plis dont il a déjà été fait mention plus haut.

Comme le montre la coupe AA', les micaschistes se prolongent en enclaves dans le granite du Millevaches sans qu'il y ait déplacement et il semble bien, comme l'a écrit J. Lameyre (4) que ces micaschistes dessinent un vaste synclinal où s'est faite la granitisation qui a donné l'ensemble du Millevaches.

La direction des micaschistes est concordante avec le contour du granite, le contact entre les deux ensembles étant généralement faillé. Dans ces conditions, il est possible que ces micaschistes aient été « mis en forme » par la remontée du granite (4). Toutefois, ce phénomène n'affecte pas la couverture au-delà de quelques centaines de mètres du contact et je ne pense pas qu'il puisse être responsable à lui seul de la tectonique de la région.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) M. Roques, *Serv. Carte géol. Fr.*, Mém. 24, 1941, p. 343-365.

(2) *a.* M. J. Pavillon, *Thèse 3e cycle (Spéc. métallogénie)*, Paris, 1960, p. 31; *b.* S. Pribile, *Diplôme géologue pétrographe*, Clermont, 1959, p. 42; *c.* A. Razafiniparany, *Ibid.*, Clermont-Ferrand, 1960, p. 14.

(3) J. Grolier, *Rev. Sc. Nat. d'Auvergne*, 26, nos 1, 2, 3 et 4, 1960.

(4) J. Lameyre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 450.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Géologie et Minéralogie.*)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte d'un second niveau de paléopodzols dans l'Auversien (Bartonien inférieur) du bassin de Paris.* Note (*) de M. **Charles Pomerol**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'auteur a déjà eu l'occasion de signaler la présence de paléosols de type podzol au sommet de l'Auversien, notamment à Moisselles ([1]), et d'évoquer la signification de cet épisode continental dans la stratigraphie et la paléogéographie du Bartonien dans le bassin de Paris ([2]).

Depuis longtemps ([3]) un autre niveau humifère (appelé abusivement « ligniteux » par les anciens auteurs) avait été reconnu entre le faciès du Guépelle à *Bayania lactea* et le faciès d'Ermenonville à *Potamides mixtum.* Il est notamment visible à Ver-sur-Launette et à Ermenonville (carrière du Bois de Perthes). Il n'existe pas plus à l'Ouest (Le Guépelle), où il semble remplacé par un grès calcaire irrégulièrement concrétionné de type « roche de plage » (beach rock des plages de pays tropicaux).

A la carrière de Ver le niveau humifère renferme jusqu'à 5 % de carbone organique; il est peu fossilifère (*Cerithium bouei*) et surmonte une couche mauve très fossilifère dont la coloration provient d'un enrichissement en carbone à partir du niveau sus-jacent. J'avais interprété cette superposition comme le vestige d'un paléosol immergé, qui se distingue des paléosols subaériens bartoniens par la présence de fossiles et l'absence de grésifications ([4]).

Or, une exploitation récemment ouverte dans l'Auversien, au bord de la route d'Ermenonville à Montagny-Sainte-Félicité (lieudit « La Vallée Mondhuit », $x = 628,1$, $y = 156,6$, $z = 95$), c'est-à-dire à 3 km au Nord-Est de Ver, montre l'existence d'un paléopodzol bien conservé (*voir* figure) caractérisé par :

1° un vestige d'horizon d'infiltration humifère A_1 (2 à 10 cm), renfermant de la matière humique très noire, surmonté par des sables marneux verdâtres à *Potamides mixtus* appartenant au faciès d'Ermenonville;

2° un horizon A_2, lessivé, blanc cendreux (25 à 30 cm) affecté de bioturbations dans lesquelles pénètrent les sables fossilifères du faciès d'Ermenonville superposé à A_1. L'horizon A_2 présente un contact progressif, sinueux et irrégulier avec l'horizon B;

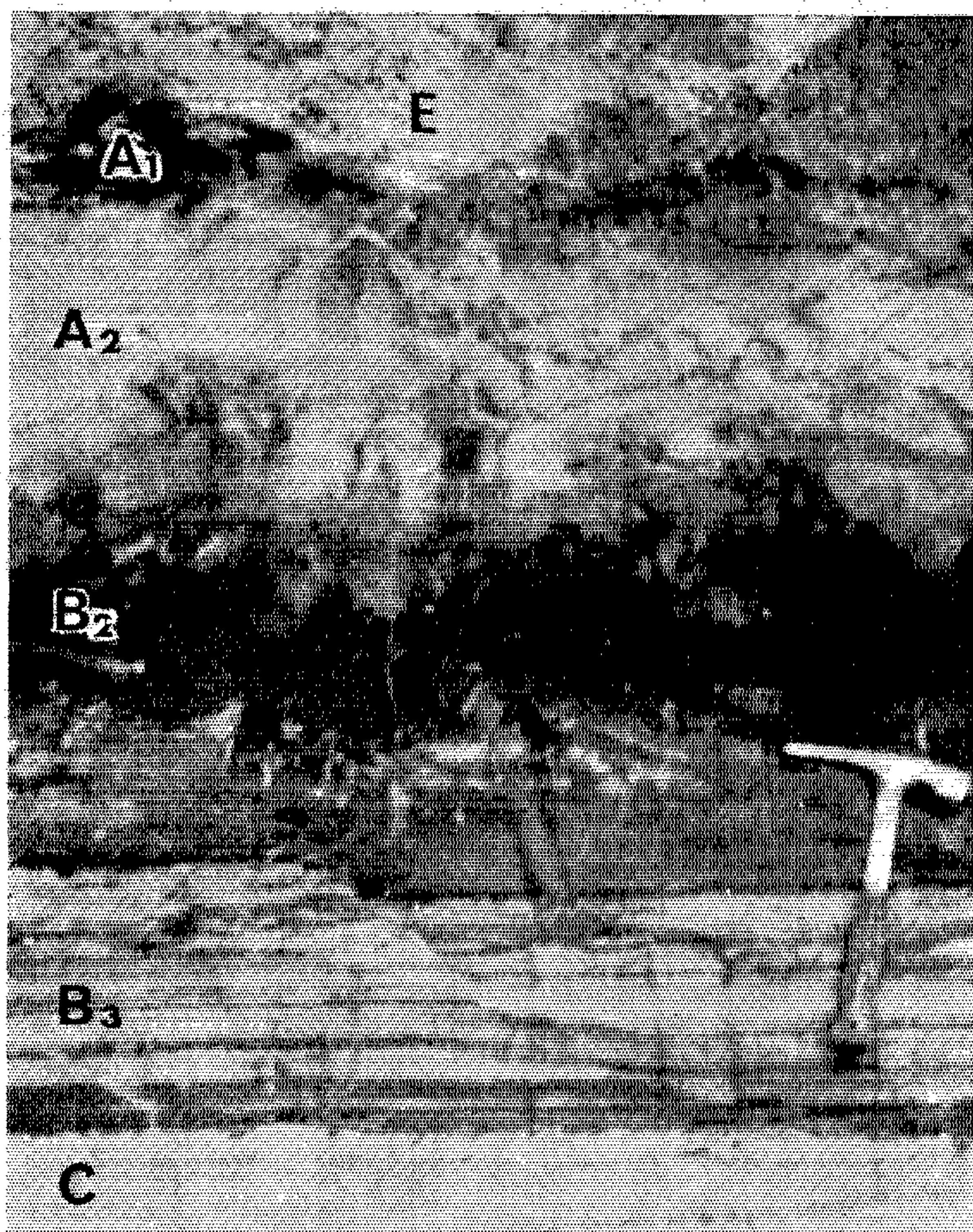
3° un horizon B_2 (30 à 35 cm) de coloration brun noir à la partie supérieure (niveau humifère), devenant progressivement brun rouille au fur et à mesure qu'augmente la teneur en fer et que diminue la teneur en humus;

4° un horizon B_3 (25 cm) marqué par de minces lits (du millimètre au centimètre) enrichis en oxyde de fer par infiltration. La percolation

a été arrêtée par un lit un peu plus argileux, épais de 2 à 3 cm situé à la base de B_3;

5° un horizon C où apparaît un sable jaune clair, à faune du Guépelle.

Ce paléopodzol est incontestablement bartonien, car il est surmonté par 3 ou 4 m de sables clairs, non humifères, appartenant d'abord au faciès d'Ermenonville (sable marneux et grès calcaires à *Potamides mixtum*), puis, à la partie supérieure, au faciès de Beauchamp.



Profil du paléopodzol d'Ermenonville (Vallée Mondhuit).

E, faciès laguno-marin d'Ermenonville; A_1, horizon d'infiltration humifère; A_2, horizon lessivé; B_2, horizon d'accumulation; B_3, horizon de transition; C, sables à faciès du Guépelle.

(Le manche du marteau, 25 cm, donne l'échelle.)

La conservation exceptionnelle de l'horizon A_1 est due, comme à Moisselles, à une inondation calme et progressive ayant laissé déposer des sables marneux, à faune laguno-marine, dont le faciès n'est pas sans rappeler celui de la formation d'Ezanville. Mais, à la différence des paléopodzols post-auversiens de très grande extension géographique,

le paléopodzol intra-auversien, entre le faciès marin du Guépelle et le faciès lagunaire d'Ermenonville paraît beaucoup plus localisé. Il permet cependant de préciser à ce moment la paléogéographie de l'Auversien : en allant d'Ouest en Est, du Guépelle à Montagny-Sainte-Félicité, on rencontrait, sur une distance de 15 km : d'abord un dépôt de plage calcaro-gréseux au Sud de l'axe du Bray (Le Guépelle), puis un paléosol immergé (Ver) et, enfin, un paléopodzol émergé (Ermenonville-Vallée Mondhuit).

Pendant que régnait plus à l'Ouest et plus au Sud la mer ouverte (faciès d'Auvers), se manifestait, à la limite du Parisis et du Valois, une émersion suivie d'une transgression lagunaire, phénomène qui se reproduira, mais cette fois dans l'ensemble du bassin, à la fin de l'Auversien.

A ce léger mouvement positif intra-auversien correspond à l'Ouest le passage du faciès d'Auvers à celui de Beauchamp, à l'Est et au Sud-Est le dépôt du calcaire lacustre de Jaignes et au Nord une émersion à laquelle succédera le dépôt des argiles de Villeneuve-sur-Verberie, dont la manifestation la plus méridionale semble être la mince couche d'argile verte qui, au Guépelle même, sépare le faciès du Guépelle de celui de Beauchamp.

L'existence d'un second niveau de paléopodzol dans le Bartonien du bassin de Paris, sans avoir la valeur d'une limite de sous-étage comme les paléosols post-auversiens, confirme cependant que le golfe auversien était peu profond, bordé par une côte basse ou par des cordons littoraux limitant un arrière-pays facilement inondable, domaine des faciès laguno-marins.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) Ch. Pomerol, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 974.

(2) Ch. Pomerol, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 48-51.

(3) L. et J. Morellet, *Le Bartonien du bassin de Paris* (*Mém. Expl. Carte géol. dét. France*, 1948).

(4) Ch. Pomerol, *Les sables de l'Éocène supérieur* (*Lédien et Bartonien*) *des bassins de Paris et de Bruxelles* (*Thèse*, Paris, 1961).

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Essai d'explication sur la mise en place d'une sédimentation rythmique.* Note (*) de M. **Paul C. Deleau**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La réalisation d'une sédimentation rythmique, granuloclassée, au laboratoire, dans des conditions proches des conditions naturelles, permet, en mettant en évidence les deux forces en présence au moment du classement : pesanteur et poussée d'Archimède, de souligner le caractère définitif et immédiat du classement.

La sédimentation rythmique, superposition répétée de lits à éléments relativement grossiers à la base passant progressivement à des éléments fins au sommet, s'observe aussi bien dans le domaine continental que dans le domaine marin, sur le plateau continental et dans les plaines abyssales [(1), (2)]. Sa formation résulte d'un ralentissement du courant transporteur provoquant le délestage des sédiments. Les courants de turbidité ont été évoqués pour sa formation dans les plaines abyssales (3), ainsi que les vibrations de la croûte terrestre (4). Le transport et le triage ont été observés dans la nature (5). Des expériences d'épandage, réalisées en modèle réduit, ont reproduit l'alternance rythmique de sédiments (6), mais le mécanisme progrement dit du dépôt n'a jamais été suffisamment mis en évidence.

C'est ce mécanisme que nous allons essayer de décrire après avoir reproduit au laboratoire et en milieu marin des séries de dépôts à sédimentation rythmique, aux éléments classés ou granuloclassés.

Les expériences *in vitro* peuvent être critiquées; il est évidemment impossible de rassembler toutes les conditions présentées par le milieu géologique. On peut nous reprocher de modifier le facteur temps, mais nous de modifions pas la relativité des temps de dépôt et, dans le domaine de l'hydraulique et de la sédimentation, l'exécution des modèles réduits permet, et l'observation d'un phénomène avec plus de précision, et l'orientation des recherches.

Après de nombreux essais, nous avons utilisé l'éprouvette graduée cylindrique de 500 ml. La graduation permet l'évaluation facile des tassements au cours des dépôts successifs (le tassement des vases, 14 à 20 %, est sensiblement le double de celui des sables et sablons, 7 à 7,4 %). Les échantillons proviennent de sondages effectués entre Saint-Raphaël et Monaco, de — 50 à — 550 m. Les sédiments frais utilisés comportent des éléments de granulométrie variée et sont agités dans l'eau de mer avant d'être déposés dans les éprouvettes, en lits successifs, à intervalles variables allant du jour au mois.

Nous avons ainsi réalisé des séries parfaitement granuloclassées, aux lits ou « séquences » (7) bien marquées et nous avons pu observer le mécanisme du classement. Les particules les plus grosses ou les plus denses

descendent, tandis que les plus fines remontent. En effet, en négligeant les forces de frottement et les chocs entre les particules, qui n'ont d'influence que sur la durée du phénomène et pas sur son état final, chaque particule est soumise à deux forces : la pesanteur (P), verticale, dirigée vers le bas, la poussée d'Archimède (A), verticale et dirigée vers le haut. Le mouvement a été étudié par M. G. Lévy-Soussan, mathématicien attaché à l'Institut Océanographique de Monaco, qui a bien voulu collaborer à notre étude.

Si V est le volume de la particule; ω son poids spécifique; ω_1 le poids spécifique du milieu (liquide et autres particules),

$$P = V\omega,$$

de valeur constante pour une même particule;

$$A = V\omega_1,$$

où ω_1 est variable lorsque la particule se déplace.

Pour $A - P > 0$, la particule monte, pour $A - P = 0$, ou $\omega = \omega_1$, la particule est immobile, pour $A - P < 0$, la particule descend.

Ceci explique le mouvement turbulent et saccadé des particules pendant leur mise en place. La durée du classement est fonction de la taille des particules, quelques minutes pour l'ordre du millimètre à plusieurs heures pour le micron. Fait à signaler : *le classement, une fois réalisé, est définitif*, il ne peut être modifié puisqu'il résulte de l'état stable défini par $P - A = 0$. Ainsi les particules d'une série granuloclassée ne peuvent être redistribuées pour la formation d'une séquence suivante sans qu'il y ait érosion et celle-ci est alors visible car la série érodée est recoupée par un plan de discordance.

Nous n'entrerons pas dans le détail de la formation des séries granuloclassées : séquences incomplètes... mais nous signalons que la couche de vase formée à la partie supérieure de chaque séquence tend, par son feutrage, à former un écran contre l'érosion ([8]).

Nous sommes ainsi amené à démontrer que, dans la nature, la mise en place des particules, au moment du délestage d'un courant, est immédiate; elle a lieu pendant un intervalle de temps infiniment petit comparativement à l'intervalle séparant deux séquences et pouvant être de l'ordre de 500 ans ([2]). La présence de tests de Foraminifères entraînés avec l'ensemble des sédiments par des courants vers — 5 900 m (collection du Lamont Geological Observatory) et n'ayant pu disparaître par dissolution malgré la profondeur ([2]), démontre bien la rapidité d'un dépôt amené sur les fonds abyssaux par des courants de turbidité. En même temps, il apparaît que chaque séquence de dépôt terrigène est entièrement mise en place par un seul courant ([2]) et le classement de particules au moment du dépôt permet, en outre, d'expliquer la présence d'une bande de vase donnant, après diagenèse, des schistes (shales) à la partie supérieure d'une séquence : *grès, grès fins ou calcaires fins, schistes.* Les schistes, en grande partie, ne

seraient pas d'origine pélagique, mais se seraient déposés au moment du dépôt (²).

Ainsi la formation des séries granuloclassées apparaît à la fois définitive et extrêmement brève et une récurrence d'éléments grossiers dans une séquence marque un nouvel apport au moment du dépôt et non un reclassement ultérieur par vibrations horizontales.

(*) Séance du 17 août 1964.

(¹) J. Bourcart et J. Ros, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2897.
(²) W. Nesteroff, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 849-855.
(³) Ph. H. Kuenen, *Marin Geology*, Chapman and Hall Lt, London, 2e édit., 1957.
(⁴) N. Oulianoff, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2404.
(⁵) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1938, p. 599-630.
(⁶) Ph. H. Kuenen et H. W. Menard, *J. Sedim. Petrol.*, 1952, p. 83-96.
(⁷) A. Lombard, *Géologie sédimentaire des séries marines*, Masson, Paris, 1956.
(⁸) L. Berthois, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4020.

(*Institut Océanographique de Monaco.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Nouvelles précisions sur les cordillères tirées de l'étude du Flysch.* Note de Mme **Marguerite-Marie Rech-Frollo**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les caractères pétrographiques du Flysch apportent, sur le mécanisme des « cordillères », des indications précises qui en soulignent la complexité.

Lors d'une récente réunion de travail de l'Association des Sédimentologistes français (groupe B), la genèse des formations désignées sous le nom de Flysch ayant été le thème principal de discussion, j'ai proposé que, pour des études ultérieures, la notion de « cordillère », fréquemment introduite dans l'histoire de ces sédiments, fasse l'objet d'une mise au point.

Il apparaît, en effet, que ce mécanisme, invoqué pour expliquer « de nombreuses lacunes et traces d'émersion » [(1), p. 25] dans les séries plissées, réclame, en l'état actuel des connaissances, un examen plus approfondi. Certains auteurs [(2), (3), (4)] ont déjà fait ressortir cette nécessité à partir de considérations stratigraphiques et tectoniques. L'étude pétrographique du Flysch — dont la zone de dépôt serait « subdivisée par de nombreuses cordillères » [(1), p. 274] — me permet d'apporter ici quelques données nouvelles sur les caractères des terres émergées et sur les zones de sédimentation qui les ont entourées.

Les terres émergées. — 1. *Les reliefs.* — *a.* Il est prouvé que les reliefs qui étaient à l'origine du matériel détritique du Flysch possédaient une constitution pétrographique qui se réclamait en premier lieu d'un *matériel cristallin* et *cristallophyllien.* Ce fait, signalé déjà par les géologues suisses [(5), p. 36-37], trouve sa vérification dans l'étude pétrographique des éléments détritiques (et notamment des détritiques grossiers) du Flysch (conglomérats, microbrèches et grès grossiers), où l'élément d'origine éruptive présente une fréquence extrêmement élevée par rapport à l'élément d'origine sédimentaire.

b. Ces massifs éruptifs peuvent être qualifiés d'*exotiques,* dans le sens que J. Tercier donnait à ce terme [(6), p. 10 et 38-39], car leur matériel est « tout à fait différent du matériel éruptif et cristallophyllien qui constitue les massifs centraux *actuels* des Alpes » [(5), p. 36]; d'après les géologues suisses [(5), p. 37], ils représenteraient le substratum cristallin des Préalpes elles-mêmes.

c. Le caractère exotique s'accompagne d'un caractère de « jeunesse » ou d'*immaturité d'origine* : dans mes études antérieures du Flysch, j'ai eu l'occasion de démontrer l'évidence de ce fait (7).

Caractère « exotique » et immaturité d'origine impliquent *ipso facto* une notion de faibles reliefs pouvant aussi bien se situer en bordure d'un bassin qu'à une certaine distance à l'intérieur des terres. Dans un cas comme dans l'autre, il faut admettre que ces faibles reliefs, soumis à une

érosion intense, *devaient se renouveler ou se rajeunir constamment*, afin de pouvoir expliquer l'énorme quantité de matériel détritique du Flysch. Un certain nombre d'auteurs ont tenté de localiser l'emplacement de reliefs qui seraient éloignés des bassins d'accumulation de Flysch, en tenant compte uniquement de ce qu'il est convenu d'appeler « la direction des apports ». Il est, cependant, indispensable de souligner qu'aucune certitude n'existe à ce sujet, car il est prouvé, par de nombreux exemples, qu'un courant qui érodait le fond du bassin ne pouvait en même temps déposer le matériel qu'il était sensé transporter [(8), p. 27].

2. *La végétation.* — Les terres émergées à l'époque du Flysch étaient recouvertes sur de vastes étendues par une végétation herbacée, comme en témoignent la nature et l'abondance de débris végétaux fins, et même de débris charbonneux, dans les roches du Flysch.

3. *Le réseau hydrographique.* — Contrairement aux opinions classiques, il ressort avec évidence, dans le cas du Flysch du moins, qu'un certain nombre de grands cours d'eau existaient sur de vastes terres émergées [(9), p. 195, fig. 1]. Ils étaient susceptibles de transporter le matériel détritique sur de grandes distances et ils se terminaient par des estuaires ou par d'immenses deltas [(10), p. 420-422; (11), p. 11-14; (12)], suivant la prédominance de l'action des courants marins sur la vitesse de sédimentation de la masse des apports.

Les zones de sédimentation. — Nous ferons abstraction ici du problème bathymétrique de ces zones qui fait encore l'objet d'hypothèses contradictoires pour n'insister que sur trois autres caractères qui ne peuvent être contestés.

1. *Les eaux* des bassins qui entouraient les terres émergées du Flysch étaient *périodiquement* mises en mouvement par des courants violents, comme en témoignent les fortes traces de courants conservées à la surface de nombreuses roches du Flysch : nappes d'inondation, marées et vagues avec des ampleurs inconnues à l'heure actuelle, mais dont l'existence à certaines périodes de l'histoire de la terre est confirmée par les calculs géophysiques (13). Des études dirigées dans cette perspective apporteraient sûrement des faits intéressants pour la solution d'un des problèmes, le plus âprement discuté, du Flysch.

2. Les dépôts accumulés dans les zones de sédimentation étaient soumis à une *consolidation rapide.* Deux caractères des roches du Flysch prouvent ce phénomène : d'une part, le remaniement d'horizons en voie de dépôt (fragments de grès du Flysch) ou d'horizons du substratum immédiat (fragments de Couches Rouges); d'autre part, l'immaturité de texture des grès du Flysch, traduite par l'absence d'accroissement secondaire quartzitique, par la présence d'un ciment calcaire, etc.

Si le problème de la consolidation des sédiments à grande échelle est loin encore d'être résolu, il demeure cependant à peu près certain que

deux phénomènes peuvent surtout la provoquer : soit la diagenèse subaérienne au cours d'une émersion généralisée, soit la diagenèse sous-marine — ce que Lucien Cayeux appelait le « métamorphisme général sous-marin » [(14), p. 883] —, au cours de l'enfoncement du sédiment. Ici, du point de vue pétrographique, comme du point de vue tectonique, la notion de cordillère implique la nécessité d'un « fond en mouvement » [(1), p. 274]; la mobilité du fond marin, en effet, est seule à l'origine de ces deux phénomènes.

3. Ceci conduit à souligner le rôle des *mouvements tectoniques contemporains de la sédimentation* sur lequel ont attiré l'attention P. Pruvost et R. Laffitte (15). Pour ce qui concerne le Flysch, j'ai donné dans une Note antérieure (16) les arguments qui permettent de l'affirmer. A ces déformations sont imputables, d'une part, le rajeunissement, ou l'entretien, des reliefs continentaux livrés à l'érosion, et, d'autre part, soit la subsidence du bassin d'accumulation, entraînant la diagenèse sous-marine, soit, en sens inverse, son émersion partielle ou généralisée, puisqu'il est prouvé que les nappes du Flysch, à certains endroits tout au moins, s'écoulaient à l'air libre sur des terres fraîchement émergées et déjà modelées par l'érosion (17).

En conclusion, il ressort des faits exposés ci-dessus que l'histoire des cordillères n'est pas un phénomène aussi simple qu'on l'envisage couramment : elle est liée à des actions diverses, mais étroitement coordonnées, intervenant dans un temps relativement limité, puisqu'elles sont contemporaines de l'accumulation sédimentaire qui s'opèrait à leur voisinage.

(1) J. Goguel, *Traité de Tectonique*, Masson, Paris, 1952.
(2) P. Gidon, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 18, 1957, p. 125-136.
(3) R. Trumpy, *Ibid.*, p. 443-461.
(4) J. Debelmas, *Ibid.*, p. 463-474.
(5) J. Tercier, *Rev. Quest. Sc.*, Louvain, 1952, p. 17-44.
(6) J. Tercier, *Mat. Carte géol. Suisse*, n° 60, 1942.
(7) M. Rech-Frollo, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 2, 1960, p. 752-760.
(8) M. Bughstein, *Faciès Flysch et Figures sédimentaires* (*Thèse* 3e *cycle*, Dijon, 1964).
(9) Ph. Keunen, *Geol. en Mi jn.*, 21e Jaar, Okt. 1959, p. 191-196.
(10) G. Lucas, *Bull. Serv. Carte Algérie*, 2e série, n° 16, 1942, vol. I.
(11) Fr. Shepard, *Deltaic and Shallow marin Deposits*, Elsevier éd., Amsterdam, 1964, p. 1-25.
(12) R. H. Dott, *Ibid.*, p. 105-113.
(13) J. Peroche, *Ann. Soc. géol. Nord*, 27, 1899, p. 148-155.
(14) L. Cayeux, *Les phosphates de chaux sédimentaires de France* (*Mém. Carte Géol. Fr.*, III, 1950).
(15) P. Pruvost, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 9, 1939, p. 307; R. Laffitte, *Ann. Hébert et Haug.*, 7, 1949, p. 239.
(16) M. Rech-Frollo, *Proceedings 21th Intern. Geol. Congress*, 1960, Part XXIII, p. 96-102.
(17) M. Lugeon et E. Gagnebin, *Bull. Lab. Geol. Min. Geol. Lausanne*, n° 72, 1941, p. 1-90.

(*Laboratoire de Pétrographie sédimentaire de l'Institut Catholique, rue de la Fonderie, Toulouse.*)

PÉDOLOGIE. — *Sur la dynamique de l'aluminium dans les sols podzoliques.* Note (*) de M. **Philippe Duchaufour**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

De nombreux auteurs ont étudié les formes de l'aluminium dans les sols minéraux et leurs liaisons avec les argiles; la forme la plus soluble donc « mobile » correspond à la forme ionique échangeable (Al^{+++} hydraté); elle évolue vers l'hydrate $Al(OH)_3$ formant un gel plus ou moins polymérisé, souvent intercalé dans les feuillets des argiles. Entre ces deux formes, existent des formes intermédiaires, des ions hydroxyaluminium [$Al(OH)^{++}$, $Al(OH)_2^+$] faiblement polymérisés, peu échangeables, saturant les charges négatives de l'argile et responsables des variations de la capacité d'échange avec le pH ([1]).

Il semble qu'une évolution semblable de l'aluminium puisse être mise en évidence dans les sols podzoliques très acides, riches en matière organique et pauvres en argile : les formes de l'aluminium contractent cette fois des liaisons plus ou moins étroites avec la matière organique, notamment les acides fulviques et humiques qui peuvent migrer et s'accumuler en B dans le profil.

L'étude de ces formes est susceptible de contribuer à la distinction entre le processus de « lessivage » intervenant dans les sols à mull, biologiquement actifs, à faible altération des silicates et la podzolisation des sols à humus brut, caractérisés par une altération rapide des silicates.

Dans ce but, nous avons extrait quatre formes d'aluminium de différents types de sols, en majorité vosgiens :

— La forme échangeable extraite par KCl N (Al^{+++} hydraté).

— Les formes que nous appellerons « complexées » par la matière organique (acides fulviques et acides humiques), ou au moins plus ou moins étroitement liées à celle-ci : forme « mobile » extraite en même temps que les acides fulviques par une solution sodique à pH 8,5 (Al/AF); et une forme peu mobile, insoluble, extraite avec les acides humiques par une solution de pyrophosphate de sodium à 1 % et précipitée avec eux par HCl (Al/AH).

— La forme d'hydrate $Al(OH)_3$, alumine dite « libre », extraite par le réactif de Tamm (oxalate d'Am et acide oxalique à pH 3,2).

Toutes ces formes ont été dosées par la méthode de Jones et Thurman, par colorimétrie à l'ériochromocyanine, et exprimées en *pour mille* de sol ([2]).

Dans un but de comparaison avec les *sols brun lessivés acides* (sur marnes aaléniennes, plateau de Haye, BL_1; sur terra fusca profonde, Bois du Chapitre, Meurthe-et-Moselle, BL_2) nous avons étudié également certains *sols à mull calcique*, saturés ou contenant $CaCO_3$ (Chernozem d'Autriche et d'Ukraine, Ch_1, Ch_2; Rendzines du plateau de Haye, R_1 et R_2).

Quant aux *sols podzoliques*, ils comprennent : deux sols ocre podzoliques des Vosges, l'un sur grès vosgien (OP_1), l'autre sur granite (OP_2); deux Rankers pseudoalpins de chaumes, l'un sur granite (Hohneck, Vosges, Rk_1), l'autre sur basalte (Aubrac, Aveyron, Rk_2); enfin, trois podzols sur grès vosgien, région de Saint-Dié (P_1, P_2, P_3, ce dernier étant plus différencié et plus évolué que les deux premiers).

Sols.	pH.	Al^{+++}.	Al/AF.	Al/AH.	$Al(OH)_3$.
Ch_1.........	6,6	–	–	0,28	0,93
Ch_2.........	6,5	–	–	0,50	1,68
R_1..........	7,9	–	Tr.	0,43	1,40
R_2..........	7,6	–	Tr.	0,46	1,26
BL_1 A_1......	5,5	Tr.	0,21	0,35	1,54
A_2......	4,8	0,25	0,31	0,22	1,60
B.......	4,9	0,13	0,30	0,14	1,80
BL_2 A_1......	4,8	0,05	0,10	0,38	1,26
A_2......	4,6	0,42	0,13	0,15	1,48
B.......	4,8	0,45	0,12	0,12	1,57
OP_1 A_1......	3,4	0,19	0,16	0,31	0,76
B.......	4,4	0,22	0,25	1,08	1,30
OP_2 A_1......	4,4	0,54	0,22	0,20	2,32
B.......	4,7	0,36	0,32	0,34	3,84

Sols.	pH.	Al^{+++}.	Al/AF.	Al/AH.	$Al/(OH)_3$.
Rk_1 A_1.....	4,2	0,49	0,25	0,56	5,40
A_1B....	4,7	0,35	0,33	0,60	5,76
Rk_2 A_1.....	4,2	0,06	0,40	1,01	12,70
A_1B...	5,2	0,22	1,42	2,45	19,60
P_1 A_2.....	3,4	0,03	0,03	0,18	0,13
B_1.....	3,9	0,10	0,26	0,34	2,40
B_2.....	4,4	0,28	0,28	0,44	6,10
P_2 A_2....	3,2	0,06	0,07	0,21	0,22
B_1.....	3,8	0,05	0,29	0,38	1,78
B_2.....	4,3	0,22	0,43	0,24	4,50
P_3 A_2....	4,0	0,05	0,13	0,12	0,16
B_1.....	4,6	0,24	0,30	0,19	2,35
B_2.....	4,6	0,19	0,33	0,39	13,74

Résultats obtenus. — On note un certain parallélisme entre les teneurs en aluminium échangeable et en aluminium complexé par les acides fulviques : il s'agit dans les deux cas de formes mobiles, faciles à solubiliser; pour ces deux formes, les différences entre les divers types de sols acides et leurs horizons sont peu marquées; elles disparaissent plus ou moins complètement des horizons de surface sous l'effet de deux causes : 1° insolubilisation par l'ion calcium, qui intervient évidemment dans les mull calciques, mais aussi dans l'horizon A_1 des sols bruns lessivés; 2° lessivage des horizons A_1 A_2 des podzols.

Les formes complexées par les acides humiques, décroissent vers la profondeur dans les sols lessivés, alors qu'elles augmentent en B dans les sols podzoliques; cela traduit des différences dans les processus de migration.

C'est la forme dite alumine libre qui offre les plus grandes variations suivant les sols et suivant les horizons; dans les sols saturés et dans les sols bruns lessivés, sa valeur reste inférieure à 2 °/₀₀; elle est nettement plus élevée dans les sols podzoliques ou les rankers sur roches cristallines, surtout sur basalte; mais les différences entre horizons sont faibles. Sur grès vosgien, la quantité totale d'alumine libérée est nettement plus faible, si l'on considère le sol dans son ensemble; mais le contraste entre horizons A_1 et B_2 atteint son maximum dans les podzols formés sur cette roche mère.

Discussion. — Il semble que l'évolution de l'aluminium dans les sols acides corresponde à une insolubilisation et une polymérisation croissantes

dont la vitesse et l'intensité varient suivant le type de sol : l'aluminium échangeable prend d'abord la forme complexée pseudosoluble (acides fulviques) qui se transforme par polymérisation en complexes insolubles (acides humiques) et enfin s'individualise en hydrates d'aluminium.

La quantité totale d'aluminium impliquée dans cette évolution dépend, d'une part du processus pédologique, d'autre part de la roche mère : les sols à mull biologiquement actifs, aussi bien les sols à mull calcique que les sols bruns lessivés acides, offrent de faibles teneurs en alumine libre; au contraire, les sols à moder ou à mor, types d'humus « podzolisants » sont relativement plus riches en cet élément; les Rankers se classent nettement, à ce point de vue, dans la série « podzolique » : sols à forte altération des silicates. D'autre part, la quantité globale d'alumine libérée dépend, dans une large mesure, de la richesse en minéraux altérables de la roche mère; elle croît dans l'ordre grès, granite calco-alcalin, basalte.

L'étude des *migrations* de l'aluminium libéré permet de classer les sols étudiés en trois groupes :

1. Dans les sols à mull, les sols bruns lessivés, la plus grande partie de l'aluminium évolue sur place par formation d'un complexe argilo-humique en A_1 : la concentration en calcium de cet horizon favorise cette insolubilisation superficielle; seule une faible partie est mobilisée par les acides fulviques, mais elle s'insolubilise vite dans les horizons minéraux par suite de la minéralisation biologique de ces derniers;

2. Les sols ocre podzoliques et les Rankers méritent l'appellation de crypto-podzoliques par la faible différenciation de leur profil; on sait que ce stade est rarement dépassé sur granite et sur basalte alors qu'il évolue le plus souvent vers le podzol type sur grès : on peut admettre que c'est précisément l'abondance de l'aluminium libéré par altération des roches éruptives qui freine les migrations en favorisant la floculation et la polymérisation rapide des complexes pseudosolubles : c'est ce que montre aussi l'humification poussée de l'horizon A_1, à un niveau proche de la surface.

3. Sur grès, au contraire, roche pauvre en minéraux alumineux, la libération plus progressive de l'aluminium permet sa migration massive, sous forme de complexe pseudosoluble : l'évolution se poursuit le plus souvent jusqu'au stade podzol; dans ces conditions, la polymérisation et l'insolubilisation des complexes entrainés interviennent seulement dans les horizons B, surtout B_2; la polymérisation des composés humiques paraît s'accompagner d'une libération et d'une polymérisation simultanée de l'aluminium, alors qu'au contraire le fer entraîné reste en grande partie complexé ([2]).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) N. T. Coleman, G. W. Thomas, F. H. Leroux et G. Bredell, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 28, 1964, p. 35-37.
([2]) Ph. Duchaufour, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2657.
([3]) L. H. Jones et D. A. Thurman, *Plant and Soil*, 9, 1957-1958, p. 131-142.

(*Centre de Pédologie, C. N. R. S., Nancy.*)

PALYNOLOGIE. — *Au sujet de la présence d'un Dryas dans les sédiments du lac Léman, au large de Thonon-les-Bains (Haute-Savoie).* Note (*) de Mlle **Jacqueline Sauvage** et Mme **Colette Serruya**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude palynologique et sédimentologique d'une carotte de sondage, prélevée dans les sédiments du lac Léman, au large de Thonon-les-Bains, a montré qu'il s'agissait, dès la surface de l'affleurement, d'un dépôt d'âge ancien, ne pouvant pas être plus récent que le « Younger Dryas ».

Localisation. — L'étude décrite ici concerne la région située au large de Thonon-les-Bains. Une campagne de carottages ayant été effectuée dans cette zone, nous présentons les résultats palynologiques et sédimentologiques d'une de ces carottes, prélevée, avec un carottier océanographique (carotte L_5), au Nord de Thonon, à environ 500 m du rivage, sous 30 m d'eau.

Résultats palynologiques. — Un premier essai d'analyse pollinique a porté sur quatre échantillons recueillis à différents niveaux d'une carotte.

La fréquence pollinique a été de l'ordre de 10 à 20 pollens par lame de préparation. Nous avons multiplié les analyses pour ne pas établir de pourcentages avec moins de 50 pollens.

Ces différents pourcentages des familles, genres ou espèces botaniques reconnus sont groupés en un tableau (*fig.* 1). Ils ont été évalués chacun par rapport à l'ensemble des formes polliniques. Par un diagramme (*fig.* 2), nous avons figuré les variations de la silve et des herbacées; nous avons

	Profondeurs.			
	10 à 15 cm.	40 à 48 cm.	57 à 62 cm.	86 à 91 cm.
Pinus cf. *silvestris*	38 %	26 %	24 %	20 %
Betula nana	–	2	2	–
Quercus sp.	4	4	4	2
Ulmus sp.	–	2	–	2
Corylus sp.	–	–	2	4
Hippophaë rhamnoides	44 %	10 %	8 %	10 %
Helianthemum sp.	4	6	4	–
Graminées	6	30	40	18
Composées : *Artemisia*	2	16	10	32
Composées : *Liguliflores*	2	–	–	–
Chenopodiacées : *Atriplex*	–	2	4	12
Caryophyllacées	–	2	2	–
Pourcentages des pollens silvatiques	42 %	34 %	32 %	28 %
Pourcentages des pollens non silvatiques	58	66	68	72

Fig. 1. — Pourcentages des différentes formes polliniques.

groupé avec ces dernières le pollen d'*Hippophaë rhamnoides* non silvatique. Aucune spore n'a été observée. Des *pollens remaniés* ont été reconnus dans le niveau le plus inférieur (86 à 91 cm). Ainsi nous avons pu déterminer deux *Juglans* et un Pin de type *haploxylon* (*fig.* 3, 1). Ils datent soit du Tertiaire récent, soit d'un Quaternaire plus ancien. Ils ne figurent pas dans le tableau (*fig.* 1).

Le paysage végétal, révélé par notre étude, se présente comme celui d'un type de « steppe sèche » avec des Graminées, *Hippophaë rhamnoides* (*fig.* 3, 3), *Artemisia*, Chenopodiacées et *Helianthemum* (*fig.* 3, 2). La silve existe mais, subordonnée aux herbacées, elle n'est représentée

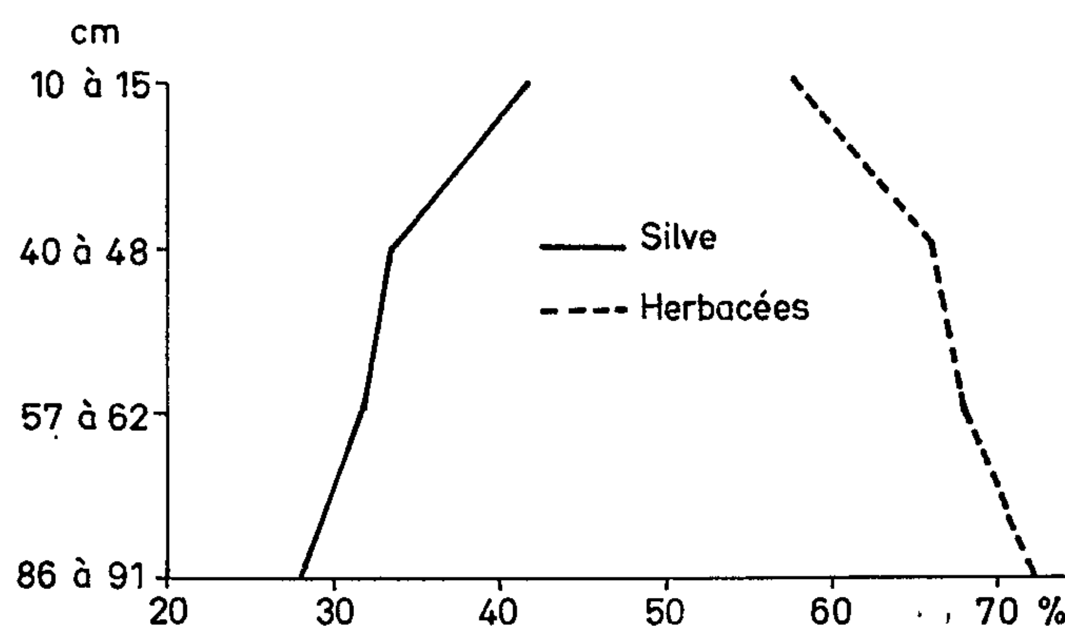


Fig. 2. — Variations de la silve et des herbacées.

que par des Pins du type *silvestris* et quelques rares Bouleaux nains, Chênes, Ormes et Coudriers.

Ceci est caractéristique des paysages végétaux qui ont suivi le retrait des glaciers. Le sol a été d'abord recouvert d'une végétation prairiale steppique, puis une silve de Pins et de Bouleaux nains s'est progressivement installée, envahissant de plus en plus la prairie comme l'indique notre diagramme (*fig.* 2).

Par l'analyse pollinique de la tourbière de Chirens, en Bièvre-Valloire, J. Becker (1952) [1] a décelé, dans les niveaux de base, une végétation en tous points comparable à la nôtre. Cette végétation représentait une phase du Würm 4, plus précisément l'« Older Dryas » précédant l'oscillation d'Alleröd. C'est également à cet âge que nous pourrions rapporter les sédiments du Léman, analysés dans ce travail. Mais une période plus ancienne, ainsi que le « Younger Dryas », ne sont pas exclus car des points de comparaison nous manquent actuellement. La seule étude pollinique, effectuée antérieurement sur des sédiments du lac de Genève [2], a montré des résultats légèrement différents des nôtres, où l'oscillation allerödienne est caractérisée par une poussée du Pin qu'encadrent deux Dryas à Bouleau et *Hippophaë*. Des travaux en cours nous permettront par la suite d'être plus précis dans nos conclusions.

Mais il reste indéniable que nos sédiments, après avoir révélé une flore du type « steppe sèche » ne peuvent pas être plus récents que la fin du Würm 4 ou « Younger Dryas » qui a immédiatement suivi le réchauffement allerödien.

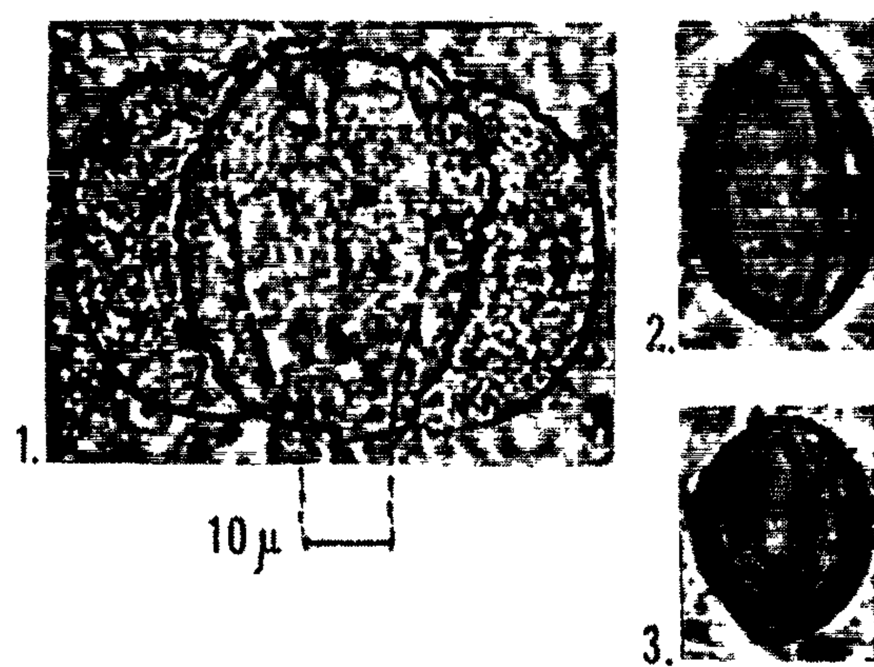


Fig. 3.

1, *Pinus haploxylon typus;* 2, *Helianthemum sp.;*
3, *Hippophaë rhamnoides.*

Résultats sédimentologiques. — Nous exposerons les résultats sédimentologiques de la carotte L_5 en les comparant à celles de la vase actuelle largement représentée dans la partie centrale du lac (*fig.* 4). Nous examinerons les caractères granulométriques, exprimés en pourcentages de la

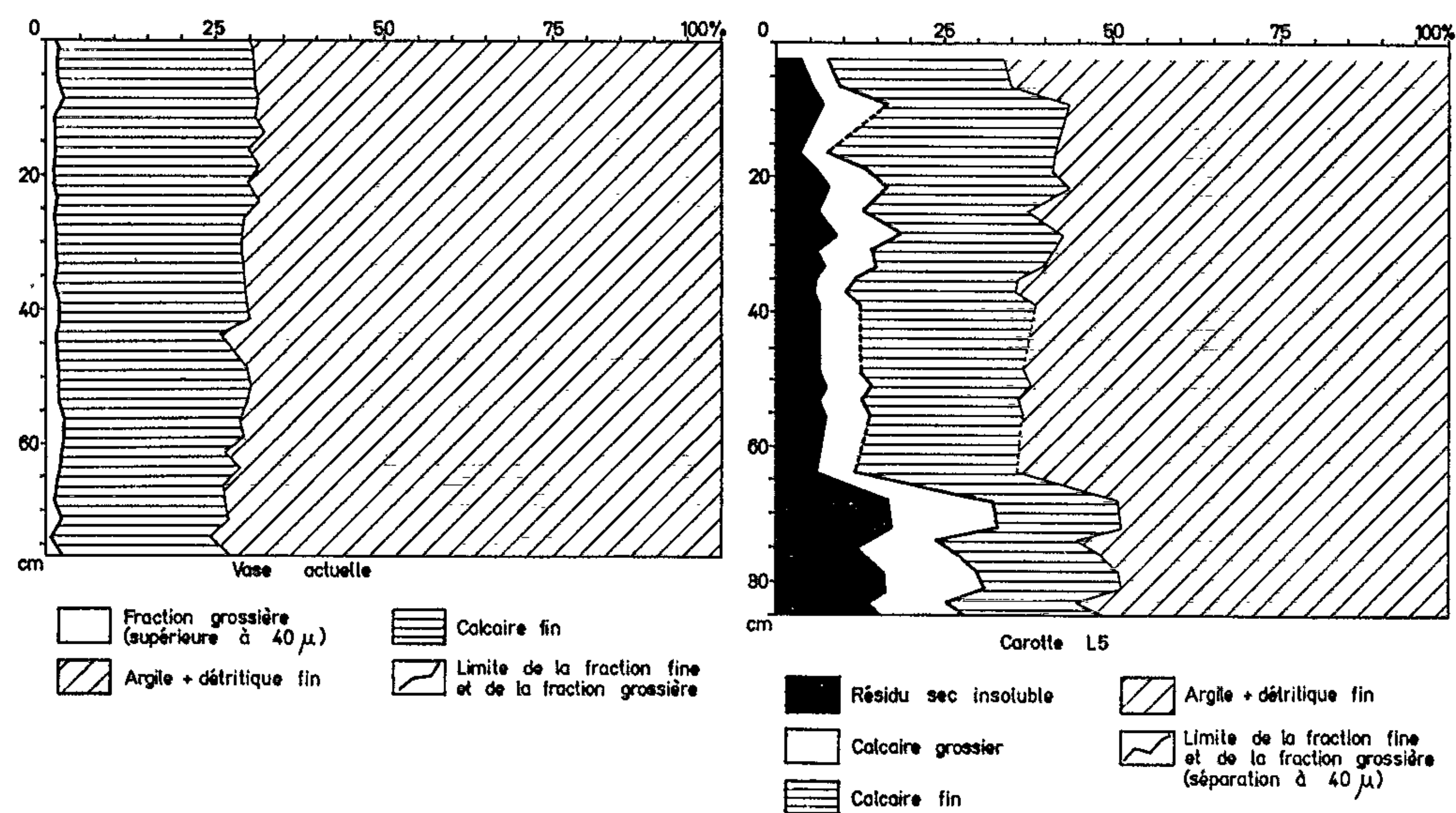


Fig. 4. — Caractéristiques sédimentologiques d'une vase actuelle et de la carotte L_5.

fraction du sédiment supérieure à 40 μ, la teneur du sédiment en carbone organique et en azote total.

La fraction grossière de la vase actuelle représente moins de 3 % du sédiment total, sa teneur en matière organique varie de 1 à 3 % et sa teneur en azote est voisine de 0,1 %. Au contraire, la carotte L_5 a toujours une fraction grossière importante (10 à 33 %) et la taille maximale des éléments de cette fraction est de l'ordre de 0,5 cm. Sa teneur en matière organique ne dépasse jamais 0,2 % et l'azote total ne représente que 0,33 % de la formation.

Ces quelques nombres confirment que la carotte L_5 n'est pas une vase récente; une faible teneur en matière organique peut signifier une vie animale et végétale réduite au moment du dépôt pour des raisons climatiques ou un âge déjà ancien du sédiment. Dans le cas présent, l'analyse palynologique nous montre que ces deux conditions ont été réalisées.

D'autres carottes prélevées entre les pointes de Ripaille et d'Anthy indiquent qu'un sédiment de même type affleure depuis la côte jusqu'à 40 m de fond environ. Plus au large, cette formation est recouverte de vase actuelle. D'après ce qui précède cet affleurement ne peut pas être plus récent que le « Younger Dryas », c'est-à-dire —9 000 ans B. C.

Par ailleurs, la présence de pollens remaniés à la base de cette carotte, notamment celle d'un *Pinus haploxylon*, peut laisser supposer — mais ce n'est là qu'une hypothèse — que cet affleurement repose sur une formation beaucoup plus ancienne. Peut-être la brusque variation granulométrique observable à 65 cm en est-elle un indice. L'étude en cours de carottes plus longues permettra sans doute de résoudre ce problème.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J. BECKER, *Étude palynologique des tourbes flandriennes des Alpes françaises* (*Mém, Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, Strasbourg, n° 11, 1952, 61 pages, 18 figures, 1 tableau. 1 carte).

(2) W. LÜDI, *Analyse pollinique des sédiments du lac de Genève. Étude sur la partie occidentale du lac de Genève*, IV (*Mém. Soc. Phys. et Hist. Nat.*, Genève, 41, fasc. 5, 1959, p. 467-497, 8 figures).

(*Laboratoire de Géologie du Quaternaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Valeur de l'érosion au Cambodge.*
Note (*) de M. **Jean-Pierre Carbonnel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude de 15 rivières durant 1962-1963 a permis de calculer l'érosion totale des bassins versants du Grand Lac. Elle est de 26,7 t/km².an. Cette érosion est en légère augmentation par rapport à sa moyenne établie depuis 5 000 ans.

L'établissement d'un bilan sédimentaire du Grand Lac du Cambodge a corrélativement permis la connaissance de l'érosion des principaux bassins versants de ce lac.

1. Méthodes d'études. — Ce bilan sédimentaire, établi d'octobre 1962 à septembre 1963, a nécessité l'étude des débits solides et liquides de 18 rivières dont le Tonlé Sap, affluent du Grand Lac vers le Mékong. Les charges solides ont été étudiées sous leurs trois aspects :

1.1. *Charge en suspension.* — Cette forme de transport est la plus importante dans les bassins étudiés. Elle fut étudiée suivant une méthode simple ([1]) : l'ensemble des prélèvements ponctuels effectués à travers une même section de rivière, ont été groupés pour former une eau de composition moyenne qui a été ensuite floculée à l'alun. Par sa rapidité, cette méthode a permis de faire plus de 500 mesures de débit solide ayant nécessité plus de 6 000 prises d'échantillons d'eau. Les prélèvements pour l'étude du débit solide ont été effectués lors des mesures de débit liquide et sur les mêmes sections.

1.2. *Charge de charriage de fond.* — Une étude sédimentologique préalable ([2]) nous a montré que seuls les fleuves de deux zones précises charrient du sable dans les bassins versants du lac. Deux méthodes ont été appliquées :

1.2.1. Barrage d'une petite rivière (30 km² de bassin versant) par un déversoir précédé d'une fosse à sédiments.

1.2.2. Étude du charriage d'un des plus grands fleuves de la région (13 670 km²) : le Stung Sen, à l'aide de traceurs radioactifs ([3]).

1.3. *Charge en solution.* — Le fer total charrié par l'eau des rivières a fait l'objet d'une étude systématique ainsi que la silice en solution; celle-ci seulement durant une partie de l'année hydrologique envisagée. C'est pourquoi il ne sera tenu compte que du fer total. Le fer fut dosé suivant la méthode colorimétrique classique (*Standard Methods*, 2e éd., 1960).

2. Résultats. — 2.1. *Charriage de fond.* — Le charriage de fond est minime sur l'ensemble du bassin et n'intéresse que 59,5 % des bassins versants. Les zones de charriage se répartissent ainsi : 11539 km² au Sud-

Ouest du Grand Lac et 28 781 km² à l'Est. Rappelons que l'ensemble des bassins versants du lac a une superficie de 67 610 km².

2.1.1. La fosse à sédiment installée sur un bassin de la zone Sud-Ouest a fourni 21 t de sable de début juillet 1963 à début février 1964, intervalle durant lequel la rivière a débité. Ce tonnage représente une érosion spécifique de 0,7 t/km².an.

2.1.2. L'étude du Stung durant la période de crue 1963 (juin-septembre) a permis de mettre en évidence un débit volumétrique de sable de l'ordre de 600 m³, soit environ 1000 t. L'érosion spécifique correspondante est de 0,062 t/km².an, puisqu'on peut considérer que c'est uniquement en période de crue que le charriage se produit.

2.2. *Érosion du fer et érosion chimique.* — Les quantités de fer charriées par les rivières du bassin sont relativement très importantes; les valeurs d'érosion de cet élément oscillent entre 0,08 et 0,63 t/km².an (tableau II). Elles représentent en moyenne 1,25 % de l'érosion totale. On peut estimer que pour l'ensemble des bassins affluents du Grand Lac, l'érosion moyenne du fer est de l'ordre de 0,35t/km².an. Un échantillonnage journalier de juillet 1963 à février 1964 a permis d'obtenir l'eau de composition moyenne ayant coulé dans la rivière où fut installée la fosse à sédiment au Sud-Ouest du lac; durant cette période l'érosion chimique a été la suivante :

TABLEAU I.

Éléments.	Total en tonnes.	Dégradation spécifique (t/km².an).
$(SiO_3)^6$	56,9	1,9
Mg^{++}	11,4	0,38
Ca^{++}	19,0	0,63
Na^{+}	43,6	1,45
NH_4^{+}	5,7	0,19
Fe^{+}	31,3	0,14
Al^{++++}	2,8	0,09
Mn^{++}	Traces	–
TOTAL	206,8	6,8

La même rivière (Stung Ksach Toch), durant cette même période, n'a pas transporté de matières en suspension et, nous l'avons vu, a charrié 0,7 t/km².an de sable. Dans ce petit bassin la prépondérance de l'érosion chimique est manifeste; on ne doit cependant pas généraliser ce phénomène à l'ensemble des autres bassins : ses conditions pluviométriques et hydrologiques ainsi que sa faible superficie l'éloignent trop des normes de l'ensemble. Cette érosion est cependant remarquable quand on songe que les sols sur lesquels s'effectue cette érosion sont essentiellement siliceux et que les parties hautes du bassin sont formées de «Grès supérieurs», grès constitués de grains de quartz sans ou presque sans ciment.

2.3. *Érosions totales.* — Le tableau II donne les érosions calculées pour les 15 principaux bassins versants du Grand Lac. Les dégradations spécifiques oscillent entre 3,8 et 61,2 t/km².an. La moyenne est de 26,7 t, pour l'ensemble des bassins y compris les surfaces complémentaires non étudiées mais qui ont été assimilées à l'un ou l'autre des bassins étudiés, compte tenu de leur composition géologique et de leurs conditions d'écoulement.

TABLEAU II.

Érosions des principaux bassins versants du Grand Lac (en t/km².an).

Rivières.	Surface (km²).	Matières en suspension.	Fer.	Érosion. totale.
Babaur	870	29,3	0,29	30,3
Krakor	138	20,8	0,08	21,6
Kompong Lar	420	51,6	0,23	52,5
Pursat	4 480	38,4	0,22	39,2
Dauntry	833	18,2	0,11	18,3
Sangker	3 230	60,6	0,57	61,2
Mongkol Borey	4 170	15,0	0,21	15,2
Sisophon	4 310	6,6	0,13	6,7
O Pranet Preah	1 670	3,7	0,06	3,8
Sreng-Phleang	8 271	7,7	0,16	7,9
Roluos	281	6,8	0,19	7,0
Chikreng	1 920	29,5	0,37	29,9
Staung	1 895	28,4	0,40	28,9
Sen	13 670	43,0	0,61	43,7
Chinit	4 130	25,6	0,63	26,3
Moyenne pour l'ensemble des bassins		26,25	0,35	26,7

3. COMMENTAIRES. — Il ne semble pas y avoir de rapport entre les dégradations spécifiques et la grandeur des surfaces d'érosion correspondantes, malgré une proportionnalité de ces deux valeurs pour quatre bassins de l'Est du lac (Roluos, Chikreng, Staung et Sen).

Pour les bassins les mieux étalonnés au point de vue des débits liquides et solides (Sangker, Mongkol, Borey, Sen), il existe une corrélation entre le rapport de l'écoulement mensuel à l'écoulement annuel et le rapport de la dégradation spécifique mensuelle à la dégradation annuelle. Cette relation déjà établie par Fournier et Hénin (4) est ici vérifiée, mais ne semble devoir être appliquée avec suffisamment de rigueur que pour les mois de forts débits à l'exclusion de la période de saison sèche durant laquelle les rapports e/E sont petits et d/D relativement élevés.

A climat sensiblement identique, les valeurs d'érosion données par Fournier (5) pour l'Afrique sont du même ordre de grandeur que celles

trouvées au Cambodge : 16,6 t/km².an, pour le Logone à Hollom, 3,3 t/km².an pour le Chari à Goulfei.

Enfin, dans une Note précédente (6) nous établissions une valeur moyenne de l'érosion du bassin du Grand Lac de 40 t/km².an. Ce nombre, établi à partir de l'étude des dépôts actuels du lac, englobait les apports du Mékong avec ceux du bassin propre du lac. Or, notre bilan sédimentaire de la région nous a appris que ces apports équivalaient à environ la moitié des apports totaux. La nouvelle valeur établie en tenant compte de ce fait, est d'environ 20 t/km².an. Cette dégradation spécifique rejoint celle trouvée ci-dessus (26,7 t/km².an) et confirme le fait que l'érosion du bassin a légèrement augmenté par rapport à sa moyenne depuis 5 000 ans.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J. P. CARBONNEL, *Méthode d'analyse des matières en suspension pour l'étude du débit solide des rivières* (*Bull. A. I. H. S.*, septembre 1964).

(2) J. P. CARBONNEL, *Cahiers du Pacifique*, 6, 1964, p. 143-169.

(3) F. ANGUENOT, J. P. CARBONNEL, G. COURTOIS, DANION, H. FORSBERG et M. HEUZEL, *Étude du charriage du Stung Sen au Cambodge* (Rapport à l'Agence internationale de l'énergie atomique, 15 février 1964).

(4) F. FOURNIER et S. HÉNIN, *Étude de la forme de la relation existant entre l'écoulement mensuel et le débit solide mensuel* (Comm. *Érosion continentale*, n° 59, 1962, A. I. H. S. p. 353-358).

(5) F. FOURNIER, *Les valeurs de l'érosion du sol dans les territoires français d'outre-mer* (Comm. *Érosion continentale*, n° 43, 1958, A. I. H. S., p. 76).

(6) J. P. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2514.

(*Laboratoire de Géodynamique de la Sorbonne et Centre de Recherches géodynamiques, Thonon-les-Bains, Haute-Savoie.*)

GLACIOLOGIE. — *Mesure du taux d'accumulation de la neige au bord du continent antarctique par la méthode du plomb* 210. Note (*) de MM. **Mehdi Nezami, Gérard Lambert, Claude Lorius** et **Jacques Labeyrie** (1), transmise par M. Francis Perrin.

On a mesuré la concentration du plomb 210 tout le long d'une carotte de 18 m de profondeur, prélevée sur le continent antarctique. L'activité du plomb est mesurée par l'intermédiaire de son descendant, le polonium 210. On détermine ainsi une accumulation moyenne de 13,8 cm d'eau par an.

Les travaux de Goldberg (2), Picciotto [(3), (4)] et de leurs collaborateurs, ont montré que dans une neige suffisamment froide pour que les phénomènes de fusion n'interviennent pas, les éléments contenus dans les cristaux de glace demeuraient fixés. Ainsi, le plomb 210 ou radium D, descendant du radon 222 et dont la période de 21,4 ans (5) permet la circulation atmosphérique, est capturé par les précipitations, et dans les conditions climatiques de l'Antarctique, il reste fixé dans les strates de névé. La mesure de la décroissance de sa concentration, en fonction de la profondeur, comparée à sa période radioactive, permet de déterminer le temps qui a été nécessaire à l'accumulation d'une certaine hauteur de névé.

Cette méthode n'exige pas un repérage des différentes couches de glace aussi continu et minutieux que les méthodes stratigraphiques même associées à la mesure des rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ ou D/H. Toutefois, elle repose sur l'hypothèse certainement non rigoureuse que la retombée du plomb 210 est la même chaque année, les variations du taux d'accumulation de la neige pouvant alors entraîner de légères fluctuations sur les concentrations observées.

Nous avons repris ces mesures sur une carotte de névé d'environ 18 m de profondeur, prélevée à 4,6 km au Sud-Ouest de « Pointe Géologie » (66° 41′ 16″ de latitude Sud et 139° 54′ 57″ de longitude Est). Le carottier de type S. I. P. R. E. avait un diamètre de 7,5 cm. Les carottes ont été transportées à basse température puis, après le retour de la 13e expédition polaire française, débitées en échantillons de 80 cm de long, correspondant à environ 2 l d'eau et fondues en récipient fermé après adjonction d'acide nitrique (pH 1).

La concentration du plomb 210 a été mesurée par l'intermédiaire de son descendant, le polonium 210, émetteur α, supposé en équilibre séculaire. Après traitement convenable (6), le polonium est déposé sur une lamelle d'argent de 1,3 cm de diamètre. L'activité de la lamelle est mesurée par un spectromètre α à semiconducteur dont les caractéristiques sont les suivantes :

— detecteur : diode « Ortec » de superficie 2,5 cm²;

— mouvement propre : < 0,01 coup/mn;

— rendement de comptage : 25 %.

Le rendement des séparations chimiques est de 80 %.

La précision des mesures varie entre 10 et 15 %.

La limite actuelle de sensibilité de la méthode est de 0,02 d. p. m./l (10^{-14} Ci/l).

Les résultats sont résumés sur la figure 1, sur un graphique en coordonnées semi-logarithmiques.

La figure 2 montre un exemple de spectre α obtenu sur un échantillon de 2 l, et d'activité voisine de 0,4 d. p. m./l.

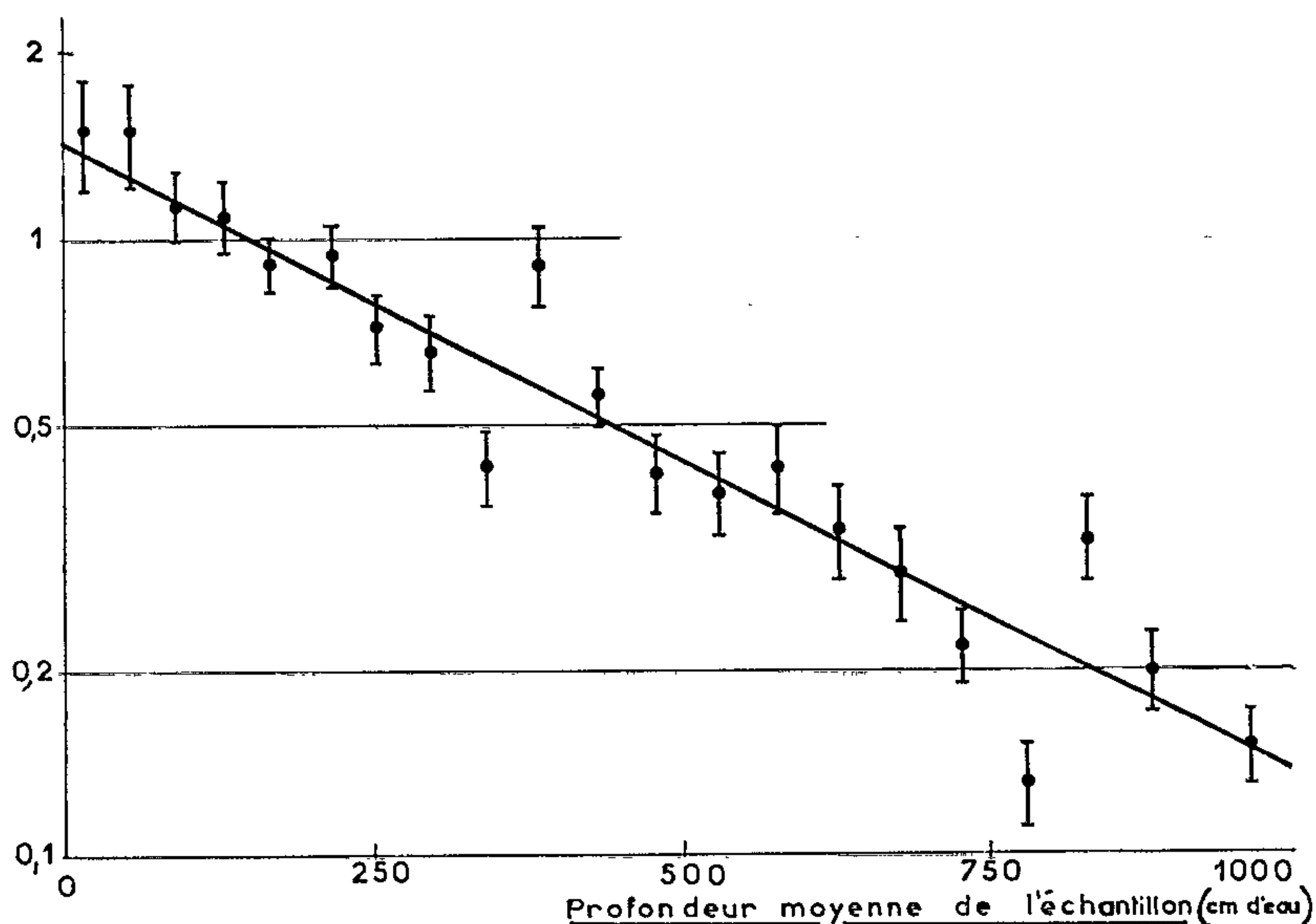


Fig. 1. — Concentration du plomb 210 (d. p. m. par litre d'eau).

On voit que la plupart des points s'écartent peu d'une droite, ce qui correspond à une décroissance exponentielle qui confirme bien les hypothèses de base de la méthode. La pente de la droite, déterminée par la méthode des moindres carrés, correspond à une accumulation moyenne annuelle de 13,8 cm d'eau, soit environ 30 cm de névé (densité : 0,46). Des mesures directes effectuées au même endroit, depuis janvier 1958, par rapport à différents repères d'accumulation ont conduit à la valeur assez voisine de 24 cm de névé par an en moyenne (les valeurs annuelles observées variant de 8,7 à 43,5 cm de névé) ([7]).

Cette détermination permet de considérer que chaque échantillon de 80 cm de profondeur représentait la neige accumulée pendant 2,6 à 3,7 années. Dans ces conditions, les fluctuations observées du taux d'accumulation de la neige et de la concentration des précipitations en plomb 210 devraient être limitées. En fait, on voit sur la figure 1 qu'elles demeurent sensiblement plus importantes que les erreurs expérimentales.

Si l'on regroupe les échantillons deux par deux, on voit sur la figure 3 que ces fluctuations sont très réduites, mais pas complètement. L'analyse de ces fluctuations fera l'objet d'un prochain travail.

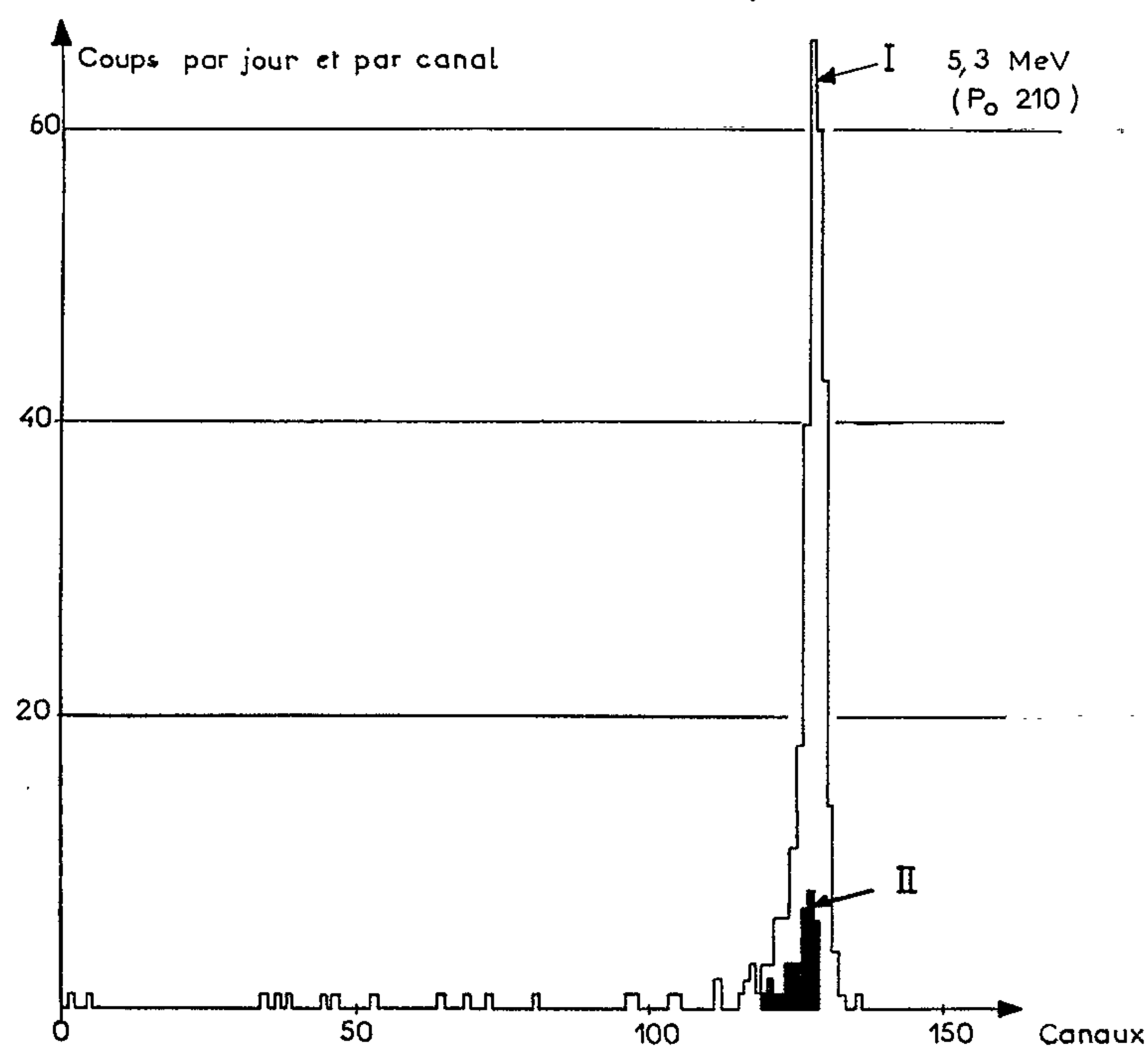


Fig. 2.

I. Spectre α d'un échantillon de névé. [Échantillon n° 12 (profondeur 9,6 m); activité : 0,8 d. p. m.; 10 keV par canal; résolution : 0,8 %.]
II. Spectre d'un même volume d'eau distillée ayant subi le même traitement.

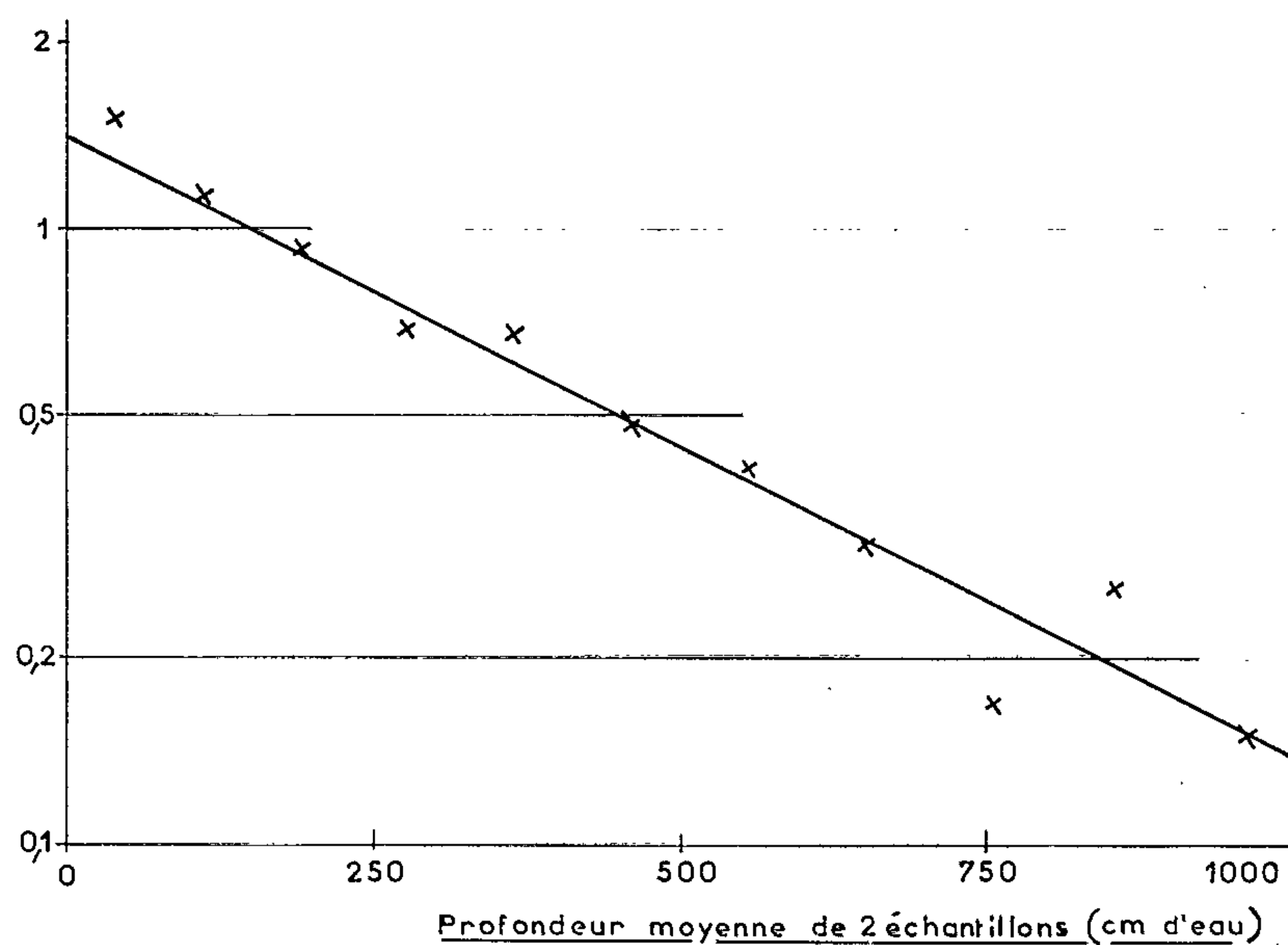


Fig. 3. — Concentration du plomb 210 (d. p. m. par litre d'eau).

Conclusion. — La haute sensibilité de la méthode de mesure du plomb 210, par l'intermédiaire de son descendant le polonium 210, nous a permis d'analyser de façon presque continue la concentration du plomb 210 le long d'une carotte de glace prélevée dans l'Antarctique. Le fait que les résultats de mesure correspondent bien, en moyenne, au cours d'une période de près de 70 ans, à une diminution exponentielle de la concentration du plomb 210 en fonction de la profondeur, justifie l'emploi de la méthode. Au cours de cette période, la concentration moyenne de la neige en plomb 210, était, au moment où elle tombait, donc après correction de décroissance, de 1,48 désintégrations par minute et par litre d'eau (variable entre 0,8 et 2,4 d. p. m./l), chiffre sensiblement différent des 5 d. p. m./l observées aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord.

Compte tenu de la précision des mesures et des possibilités d'erreur sur la détermination de la période du plomb 210, on peut estimer que pour la station où le carottage a été effectué, la hauteur moyenne d'accumulation du névé a été de $13,8 \pm 1,5$ cm d'eau par an, au cours des 70 dernières années.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) M. Ricou du C. N. R. S. a participé au carottage et au traitement des carottes avant l'extraction chimique.

(2) E. D. Goldberg, *Symposium A. I. E. A. Datage Radioact.*, Athènes, novembre 1962.

(3) E. Picciotto, G. Crozaz et W. de Breuck, *Nature*, 203, 1964, p. 393-394.

(4) E. Picciotto, G. Crozaz et W. de Breuck, *J. Geophys. Res.*, 69, n° 12, 1964, p. 2597-2604.

(5) W. R. Eckelmann, W. S. Broeker et J. L. Kulp, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 698-701.

(6) M. Nezami (sous presse).

(7) C. Lorius, *Terre Adélie, Campagne d'été* 1961-1962, *Glaciologie Exp. Polaires Fr.*, 241, 1963.

(*Service d'Électronique physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise
et *Centre des Faibles Radioactivités de Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Distribution géographique du contenu total d'électrons au cours d'un orage magnétique.* Note (*) de MM. **François Bertin**, **Jacques Papet-Lépine** et **Étienne Vassy**, présentée par M. Jean Coulomb.

Par activité géomagnétique faible, la distribution géographique du contenu total d'électrons présente des irrégularités, ce qui explique l'observation de scintillations. Par forte activité géomagnétique, le contenu total d'électrons est fortement accru, mais la distribution géographique est beaucoup plus régulière, ce qui se traduit par une absence de scintillations.

Le contenu total d'électrons étant un paramètre très caractéristique de l'ionosphère, il nous a paru intéressant d'examiner comment sa distribution géographique se modifiait au cours d'un orage magnétique. Nous en avions la possibilité grâce au groupe de sept stations européennes qui, enregistrant le champ des émetteurs des satellites avec des méthodes d'observation standardisées, a mis à notre disposition des données rigoureusement comparables. Ces stations sont : Jodrell Bank (Grande-Bretagne), Breisach (Allemagne), Kjeller (Norvège), Kiruna (Suède), Florence (Italie), Athènes (Grèce), ainsi que notre propre station du Val-Joyeux.

Notre étude a porté sur les données concernant des rotations du satellite *Transit IV* :

— la révolution 11.723 du 22 octobre 1963 pour laquelle l'indice d'activité géomagnétique : K = 2;

— la révolution 11.737 du 23 octobre 1963 pour laquelle : K = 0.
et

— la révolution 11.751 du 24 octobre 1963 pour laquelle : K = 5.

La méthode utilisée pour le calcul du contenu total d'électrons est la méthode dite des « zéros Faraday » dans laquelle les facteurs M qui font intervenir le champ magnétique terrestre au niveau de la trajectoire ont été calculés sur ordinateur à partir des données relatives à la trajectoire fournies par la N. A. S. A.

L'examen des courbes obtenues en portant en abscisses le temps et en ordonnées le nombre de rotations Faraday par unité de temps montre l'influence de l'activité magnétique sur la vitesse de rotation Faraday. On constate en fonction du temps, une décroissance rapide de cette vitesse de rotation, à partir d'une valeur élevée de celle-ci.

On constate également une faible dispersion des valeurs de la rotation Faraday relevées dans les différentes stations au même moment, lorsque la vitesse de rotation est élevée. Cette différence de dispersion est très sensible entre les révolutions 11.737 et 11.751.

Ajoutons qu'on a constaté l'absence complète de scintillations radioélectriques à l'horizon dans la direction du Sud pour la révolution 11.751

pour laquelle K = 5, les scintillations n'apparaissant que dans la zone aurorale où la vitesse de rotation Faraday devient faible et où l'on note une dispersion assez marquée de celle-ci pour les différentes stations. En revanche, pour les faibles valeurs de K, il n'est pas possible de distinguer

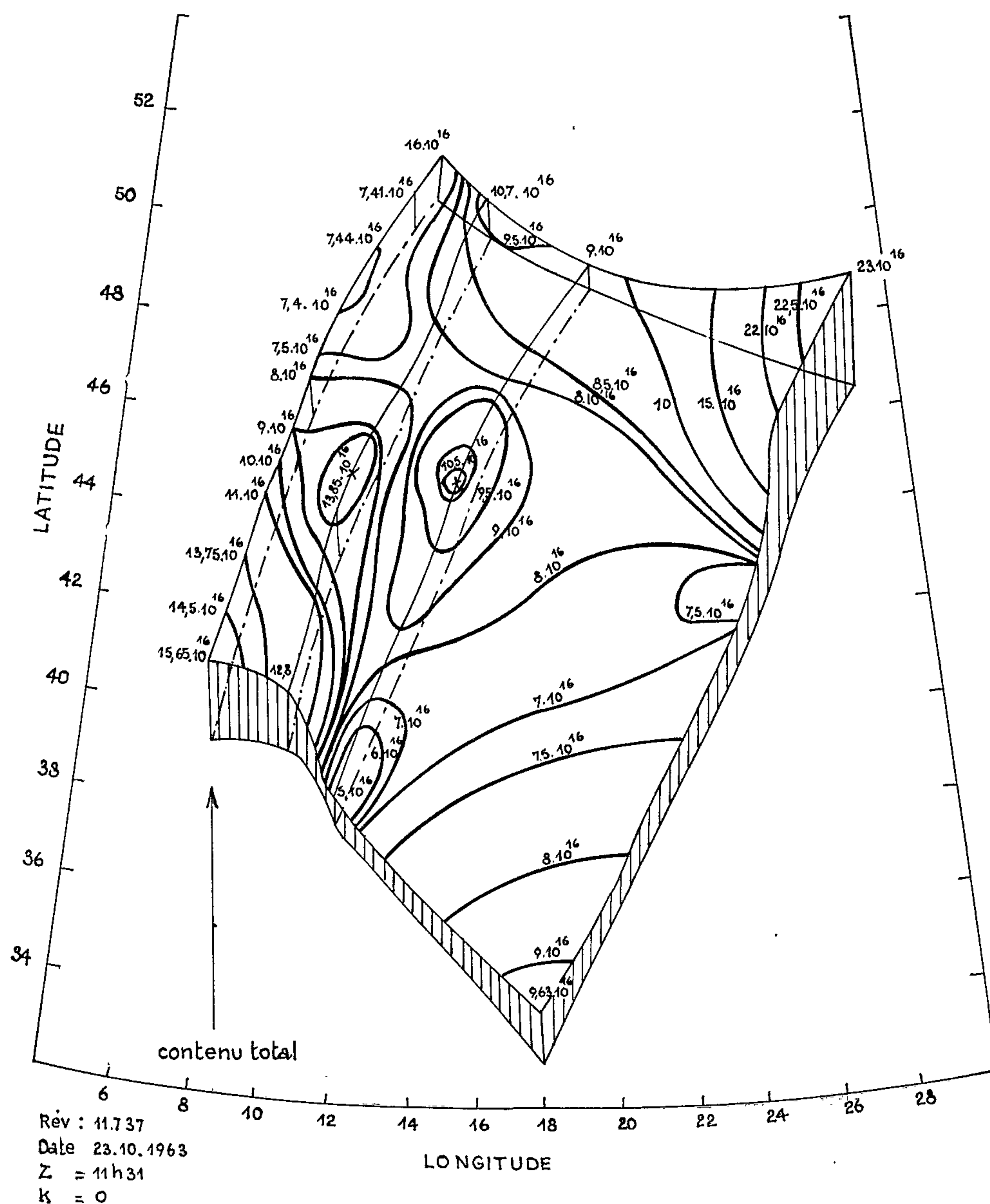


Fig. 1.

les rotations Faraday correspondantes, celles-ci étant noyées dans des scintillations d'assez grande amplitude.

Pour avoir une représentation générale, nous avons tracé les lignes sub-ionosphériques des différentes stations par rapport à chacune des

trajectoires. Nous avons noté sur chaque ligne sub-ionosphérique, les temps (toutes les minutes) à partir du temps de passage du satellite à l'équateur, ainsi que les contenus totaux correspondants. Cette dernière représentation permet de suivre l'évolution du contenu total le long des lignes sub-iono

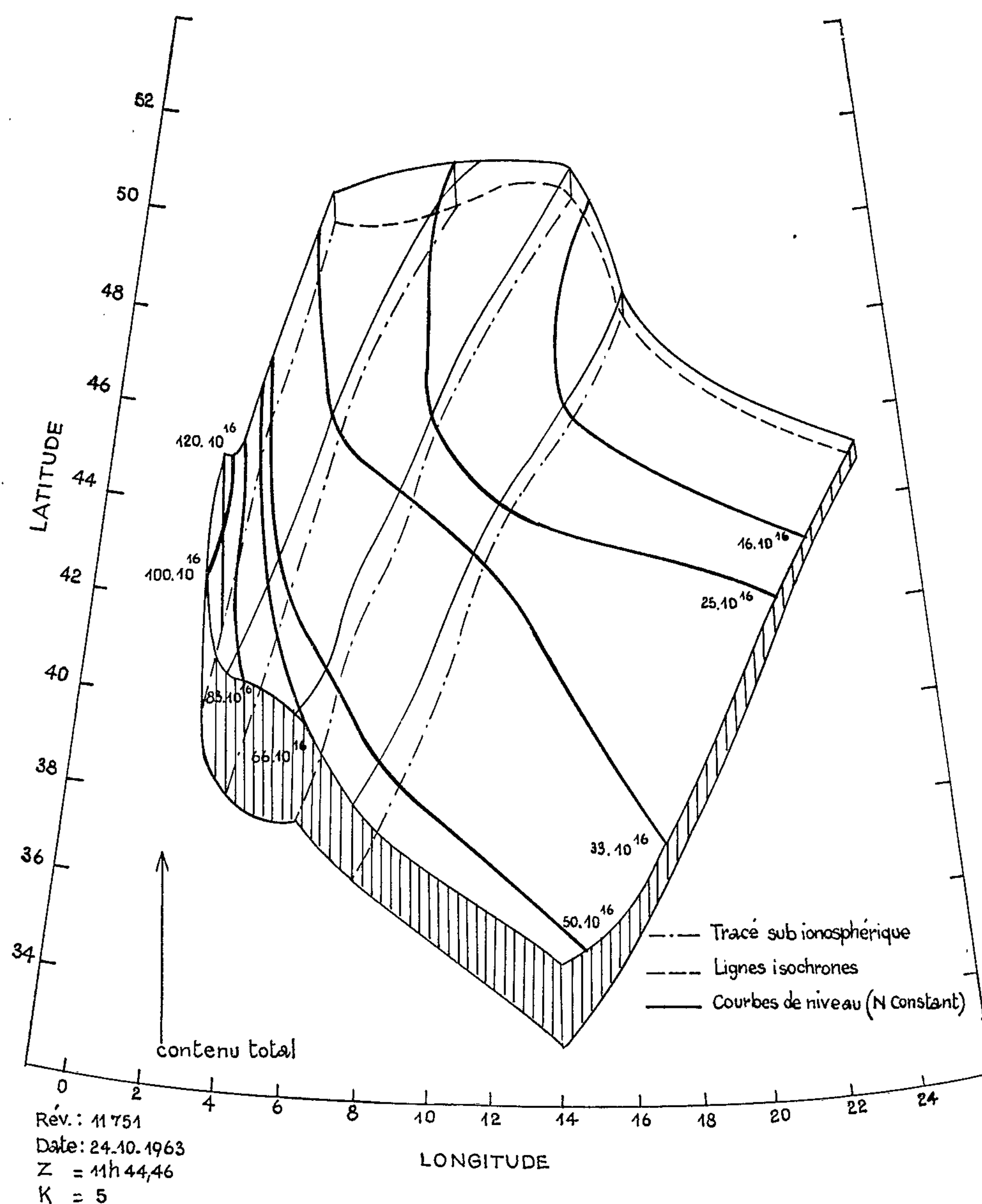


Fig. 2.

sphériques ainsi que l'évolution du contenu total suivant les lignes isochrones.

Une vue d'ensemble peut également être obtenue par une représentation tridimensionnelle du contenu total en fonction de la latitude et de la

longitude. On suppose, dans cette représentation, que l'ionosphère ne varie pas pendant le temps de passage du satellite (20 mn environ) et qu'on peut dans cet intervalle comparer des contenus totaux calculés à des temps différents.

Les figures 1 et 2 donnent la distribution géographique du contenu total à 24 h d'intervalle, à la même heure de la journée et pour deux indices d'activité géomagnétique très différents : $K = 0$ sur la figure 1 et $K = 5$ sur la figure 2.

La surface représentée sur la figure 1 est assez caractéristique de la distribution géographique du contenu total des jours d'indice d'activité magnétique faible. En revanche, la surface représentée sur la figure 2, indique une distribution très différente, beaucoup plus régulière, avec un contenu total nettement plus grand et dont le maximum se trouve à une latitude moyenne. Il paraît raisonnable d'attribuer la forme caractéristique de la surface à la valeur élevée de l'indice d'activité magnétique. On peut relier cette constatation avec celle faite sur les scintillations : les rotations Faraday lorsque le satellite est assez bas sur l'horizon au Sud-Est de la station, ne sont pas perturbées par les scintillations, alors que pour de faibles indices, les scintillations à l'horizon masquent complètement les rotations Faraday.

Ces résultats, obtenus seulement pour quelques rotations, montrent l'intérêt de la méthode et de son utilisation plus systématique.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(Laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences de Paris, 1, quai Branly, Paris, 7e.)

BOTANIQUE. — *Recherches cytologiques sur la spermatogenèse, la fécondation et la proembryogenèse du* Sciadopitys verticillata. Note (*) de M. **Marcel Gianordoli**, présentée par M. Roger Heim.

Cette étude concerne la spermatogenèse et la structure des spermatozoïdes mûrs dans ce genre, la participation du chondriome ♂ à la constitution de l'œuf, le comportement des chromosomes lors de la caryogamie, le nombre final (32) de noyaux libres du proembryon et les divisions aberrantes du noyau ♂ surnuméraire.

Cette étude fait suite à une Note ([1]) où nous décrivons la macrosporogenèse et l'oogenèse dans ce genre.

Dans le nucelle, la croissance du tube pollinique ne commence que lorsque les archégones ont atteint la taille adulte (début juin de la deuxième année). Cependant, la cellule spermatogène (*fig.* 1*a*) au chondriome abondant et au noyau toujours situé à l'un des pôles cellulaires (*fig.* 1*a*) reste à l'intérieur du tube accru, au voisinage de l'exine (*fig.* 1A, 1*a*). C'est là-même que le noyau spermatogène entre en division, les chromosomes prophasiques étant toujours dès ce stade très nettement dédoublés (*fig.* 1*b*). Deux spermatozoïdes cellulaires aux noyaux de taille et de structure identiques prennent naissance (*fig.* 1*c*); mais la localisation du noyau et de la mitose spermatogène entraîne une répartition inégale du cytoplasme et du chondriome (*fig.* 1*c*). L'un des spermatozoïdes a un volume approximativement double de l'autre, si bien que le noyau du plus petit spermatozoïde occupe pratiquement tout le volume cellulaire. Après leur formation au sommet du nucelle, les deux spermatozoïdes inégaux restent étroitement accolés et rejoignent, à la suite des noyaux socle et végétatif, l'extrémité du tube pollinique qui atteint la base du nucelle. Habituellement, chez les Gymnospermes, c'est la cellule spermatogène qui migre à l'intérieur du tube pollinique et ne se divise qu'à proximité des archégones (*fig.* 2*d*). Au contraire, chez les Préphanérogames [*cf.* Favre-Duchartre ([2])] (*fig.* 2*a*) et dans certains cas tératologiques chez le *Cephalotaxus* [*cf.* Favre-Duchartre ([3])] (*fig.* 2*c*), la formation des spermatozoïdes a lieu, comme toujours chez le *Sciadopitys* (*fig.* 2*b*), à proximité de l'exine, au sommet du nucelle. Au cours de leur déplacement, la différence de taille entre les deux spermatozoïdes s'accentue (*fig.* 1A, 1*c* à 1*e*). Quand le petit spermatozoïde est devenu lenticulaire, son noyau s'est fortement contracté et apparaît comme une petite sphère pycnotique de 6 μ de diamètre, densément colorée par la réaction de Feulgen. A partir de ce stade, les deux spermatozoïdes se disjoignent l'un de l'autre et se transforment profondément. Dans les noyaux spermiques, la chromatine se résoud en amas courts, quelquefois filamenteux, entourés par une substance présentant une réaction nucléale beaucoup moins intense. Dans le plus gros spermatozoïde, qui a d'ailleurs fortement diminué de volume (*fig.* 1*e*, 1*f*),

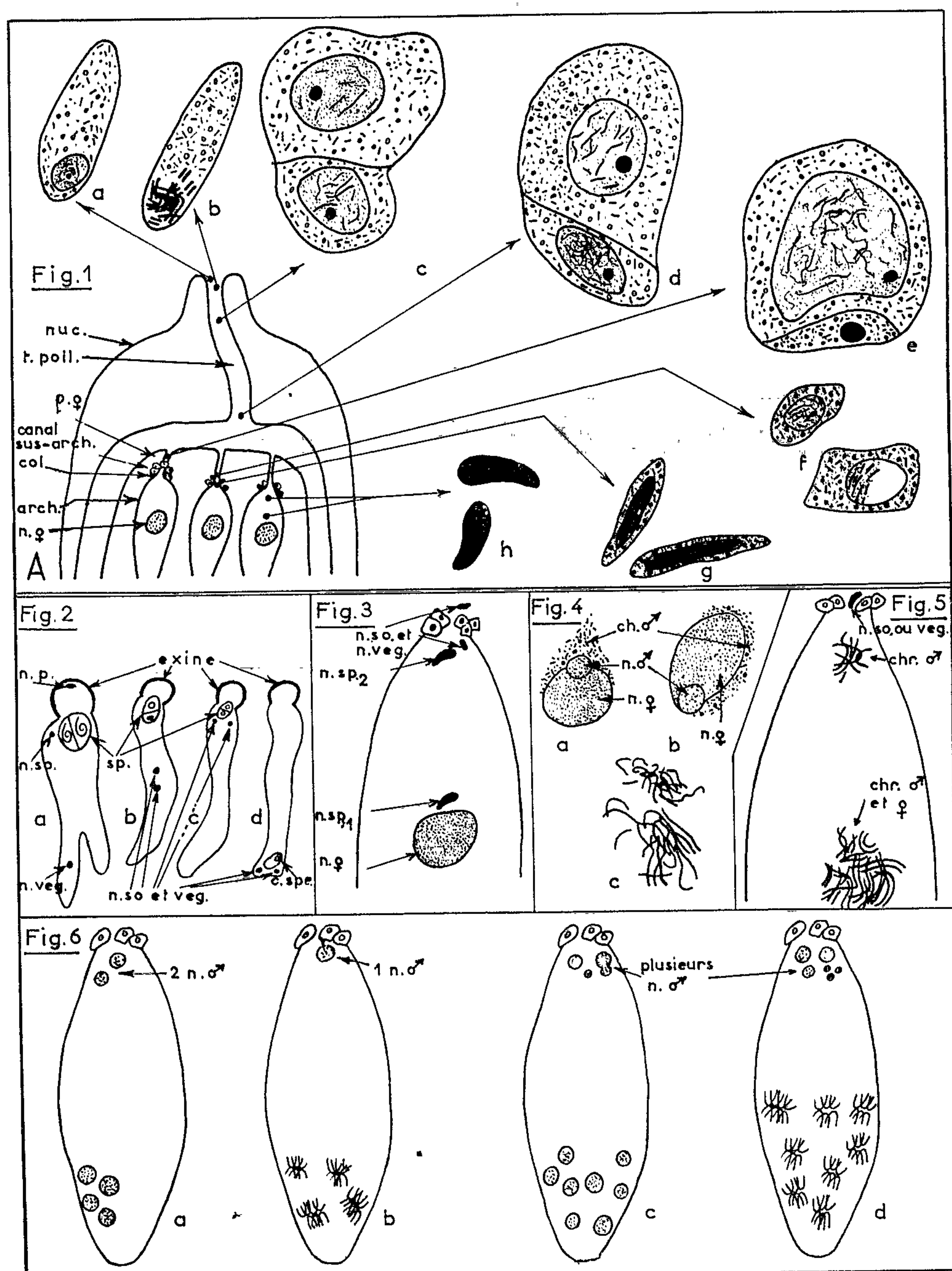


Fig. 1-1 A (G × 20). — Coupe longitudinale axiale d'un fragment d'ovule de deuxième année (juin) [*cf. fig.* 1, Gianordoli ([1])] avec indication, le long de la trace du tube pollinique, des différents niveaux où l'on observe les stades de spermatogenèse présentés : Fig. 1 *a* à 1 *h* (G × 600) : Coupes longitudinales de cellules spermatogènes à noyau quiescent (*a*) et prophasique (*b*), de spermatozoïdes à des degrés de maturité croissant (*c* à *g*) et de noyaux spermiques (*h*) correspondant aux divers niveaux indiqués dans le nucelle, le prothalle ♀ et l'oosphère.

Fig. 2 (G × 20). — Coupes longitudinales de tubes polliniques de Préphanérogames (2 *a*) d'après Favre-Duchartre ([2]), de *Sciadopitys* (2 *b*), de *Cephalotaxus* (2 *c*) [cas tératologique d'après Favre-Duchartre ([3])] et le cas classique chez les Gymnospermes (2 *d*).

Fig. 3 (G × 400). — Coupe longitudinale axiale d'un archégone fécondé présentant les deux noyaux spermiques ayant pénétré.

Fig. 4 *a* et *b* (G × 500). — Coupes longitudinales de pronucléus mâles et femelles durant la caryogamie et *c* (G × 600), mise en présence des chromosomes mâles et femelles.

Fig. 5 (G × 400). — Coupe longitudinale axiale d'un archégone fécondé montrant la fin de la caryogamie et la mitose imparfaite du noyau du second spermatozoïde.

Fig. 6 (G × 130). — Coupes longitudinales axiales d'archégones contenant des proembryons cénocytiques à 4 (*a*, *b*) et 8 (*c*, *d*) noyaux; du côté du col, maintien (*b*) ou prolifération (*a*, *c*, *d*) du second noyau spermique. arch., archégone; c. spe., cellule spermatogène; ch., chondriome; chr., chromosomes; n., noyau; nuc., nucelle; p., prothalle; so., socle; sp., spermatozoïde; t. poll., tube pollinique; veg., végétatif.

ces éléments chromatiques se tassent dans une région pariétale du noyau (*fig.* 1A, 1*f*). Les spermatozoïdes traversant le col archégonial sont alors deux éléments allongés identiques dont la chromatine semble ordonnée en un ensemble de filaments parallèles (*fig.* 1A, 1*g*). Une dernière condensation des noyaux spermiques doit avoir lieu avant leur libération dans le cytoplasme archégonial, car ils y apparaissent comme de petits noyaux fusiformes (9 μ, 4 μ) à chromatine densément granuleuse (*fig.* 1A, 1*h* et *fig.* 3). Le noyau ♂ fécondant se dirige vers le noyau ♀ et parvient à son contact (*fig.* 3). En s'accolant au noyau qu'il déforme alors, le pronucléus ♂ perd sa structure condensée, augmente de volume et devient une sphère de 21 μ de diamètre (*fig.* 4*a*), beaucoup moins chromatique et où la caryolymphe réapparaît. A un stade plus avancé de la caryogamie (*fig.* 4*b*), observable à un niveau un peu inférieur dans l'archégone, le pronucléus ♂ peut avoir basculé autour du ♀. Aux stades figurés en 4*a* et 4*b*, le noyau ♂ est accompagné d'une plage de chondriome qui vient se mouler autour du noyau-œuf. Le volume occupé par cette plage de chondriome et son aspect permettent d'attribuer une origine ♂ à ces éléments protoplasmiques, qui participent donc à la constitution de l'œuf. Lorsque les membranes des pronucléus disparaissent, les stocks chromosomiques ♂ et ♀ se présentent comme deux ensembles de 10 chromosomes d'aspect prophasiques (*fig.* 4*c*). A un stade plus avancé de la caryogamie (*fig.* 5), on n'observe plus qu'un seul lot constitué de 20 paires de chromosomes. Ces $4n$ chromosomes se dissocient ensuite en deux stocks de $2n$ (= 20) et reconstituent deux noyaux diploïdes. Le noyau-œuf subit cinq mitoses simultanées aboutissant à la formation de 32 noyaux proembryonnaires libres; la cellularisation a lieu après ce stade.

Dans 65 % des archégones fécondés, un, deux, ou plusieurs noyaux surnuméraires persistent dans la partie supérieure de l'archégone durant la proembryogenèse (*fig.* 6*a* à *d*). Ces éléments nucléaires proviennent du deuxième noyau spermique, dont nous avons signalé la pénétration possible (*fig.* 3) à l'intérieur de la cavité archégoniale.

Dans 10 % des cas où il a pénétré, le second spermatozoïde, ou bien dégénère en restant à l'état pycnotique, ou bien augmente de volume (15 à 18 μ de diamètre), ne se divise pas et persiste durant la proembryo-

genèse (*fig.* 6*b*). Le plus souvent (70 % des cas environ), il donne naissance à deux noyaux de 10 à 15 μ de diamètre, de structures identiques (*fig.* 6*a*), provenant d'une mitose imparfaite que nous avons quelquefois observée durant la caryogamie (*fig.* 5) : les chromosomes du second spermatozoïde s'individualisent nettement, puis se séparent en deux amas chromatiques filamenteux sans qu'il y ait jamais organisation de figures métaphasiques ou anaphasiques. Cette mitose imparfaite n'a jamais été observée au-delà du stade binucléé du proembryon. A partir du stade proembryonnaire tétranucléé, on observe, dans 20 % des cas, jusqu'à 8 ou 10 noyaux de tailles très différentes (5 à 15 μ) disséminés dans la partie supérieure de l'archégone (*fig.* 6*d*), provenant des divisions amitotiques successives réalisées durant la proembryogenèse (*fig.* 6*c*) dans la partie supérieure de l'archégone.

Nous pensons que la lenteur relative de la spermiogenèse au cours de la migration des spermatozoïdes depuis les abords de l'exine où ils sont formés jusqu'à la cavité archégoniale où ils pénètrent, permet de suivre pas à pas des transformations qui se déroulent peut-être moins visiblement dans d'autres genres. Ainsi Favre-Duchartre [(2) p. 129, *fig.* 59 *b* et *c*)] signale-t-il, chez le *Ginkyo*, à l'intérieur du cytoplasme femelle, un noyau spermique fécondant ayant l'aspect condensé qu'ont ceux du *Sciadopitys* aux abords du col (*fig.* 1*h*).

(*) Séance du 2 novembre 1964.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6203.
(2) *Rev. de Cyt. et Biol. vég.*, 17, fasc. I et II, 1956, p. 1 à 218.
(3) *Rev. de Cyt. et Biol. vég.*, 18, fasc. IV, 1957, p. 305-343.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Reims, Moulin de la Housse.*)

LICHÉNOLOGIE. — *Sur le développement et la structure de l'apothécie du Lichen* Bæomyces rufus *DC.* Note (*) de Mme **Marie-Agnès Letrouit-Galinou**, présentée par M. Roger Heim.

Le g. *Bæomyces* groupe des espèces généralement terricoles, à apothécies constituées par un stipe ou pied, de quelques millimètres de haut, qui supporte une tête généralement convexe, recouverte par l'hyménium. Les lichénologues assimilent généralement ce stipe au podétion très réduit de certains *Cladonia*; par suite, ils rangent le g. *Bæomyces* dans la famille des Cladoniacées. De leur côté, plusieurs mycologues et notamment G. H. Duff (1922) [3], M. Le Gal (1946) [5], M. Chadefaud (1960) (1 *a*) ont rapproché les *Bæomyces* de certains Discomycètes non lichénisants de l'ordre des Léotiales, en se basant, soit sur le développement de leurs apothécies, étudié par G. Krabbe (1882) [4] et W. Nienburg (1908) [8], soit sur la structure des asques, décrite par F. Magne (1946) [7].

Le *Bæomyces rufus* DC. (= *B. byssioides* Schaer. = *Sphyridium fungiforme* Krb.) est caractérisé par son thalle crustacé, écailleux-granuleux, souvent sorédié, et par ses apothécies à épithécium brun, qui atteignent de 1 à 5 mm de haut. Au cours du développement de ces fructifications, on peut distinguer quatre stades, savoir :

Stade 1 : *L'ébauche initiale.* — La plus jeune ébauche apothéciale observée a été un petit cône prosenchymateux de 60 μ de diamètre, à pointe tournée vers le bas et à base convexe, logé dans la partie supérieure de la couche gonidiale du thalle.

Ensuite, cette ébauche s'accroît et se différencie. Au sommet, les hyphes les plus externes sont étroitement entrelacées. Elles forment un *voile* mince (*V*), qui équivaut au toit de l'enveloppe des jeunes apothécies des Lécanorales (M. A. Letrouit-Galinou, 1962) [6a]. Ce voile recouvre la partie bombée de l'ébauche, et diffère nettement du cortex paraplectenchymateux des écailles thallines. Au-dessous, les hyphes de l'ébauche sont généralement très colorables en noir par l'hématoxyline. Leur ensemble constitue une lentille bi-convexe de prosenchyme lâche, non orienté, le *réseau R*. Plus bas encore, un *plancher P* est l'ébauche du stipe. Il a la forme d'un cône, dont le sommet pointe vers le bas, et dont la base est concave et porte le réseau *R*. Les hyphes qui le constituent sont faiblement colorables, et lâchement anastomosées. Au moins une partie d'entre elles sont orientées dans le sens d'allongement du pied.

L'apothécie a donc une origine bien localisée et elle ne dérive pas, comme le pensaient G. Krabbe, puis W. Nienburg, du simple accroissement d'une écaille du thalle.

Stade 2 : *Le complexe ascogonial.* — Quand l'ébauche atteint de 100 à 150 μ de diamètre, les premiers *éléments ascogoniaux* (*A*) apparaissent

à la limite du stipe et du réseau *R*. Ce sont des filaments contournés, parfois ramifiés; leurs cellules, plus larges que les cellules végétatives voisines, sont pourvues d'un cytoplasme dense très éosinophile; chacune contient un petit noyau, quelquefois deux, garnis d'un nucléole. La présence de deux noyaux semble liée à l'allongement des filaments et aux divisions nucléaires et cellulaires qui l'accompagnent.

Ensuite (*voir* figures), le stipe s'allonge, et les filaments ascogoniaux se multiplient; ils s'enroulent sur eux-mêmes et forment un ensemble complexe de petits pelotons juxtaposés, qui semblent reliés par des filaments allongés (= *Verbindungshyphen*, W. Nienburg, 1908).

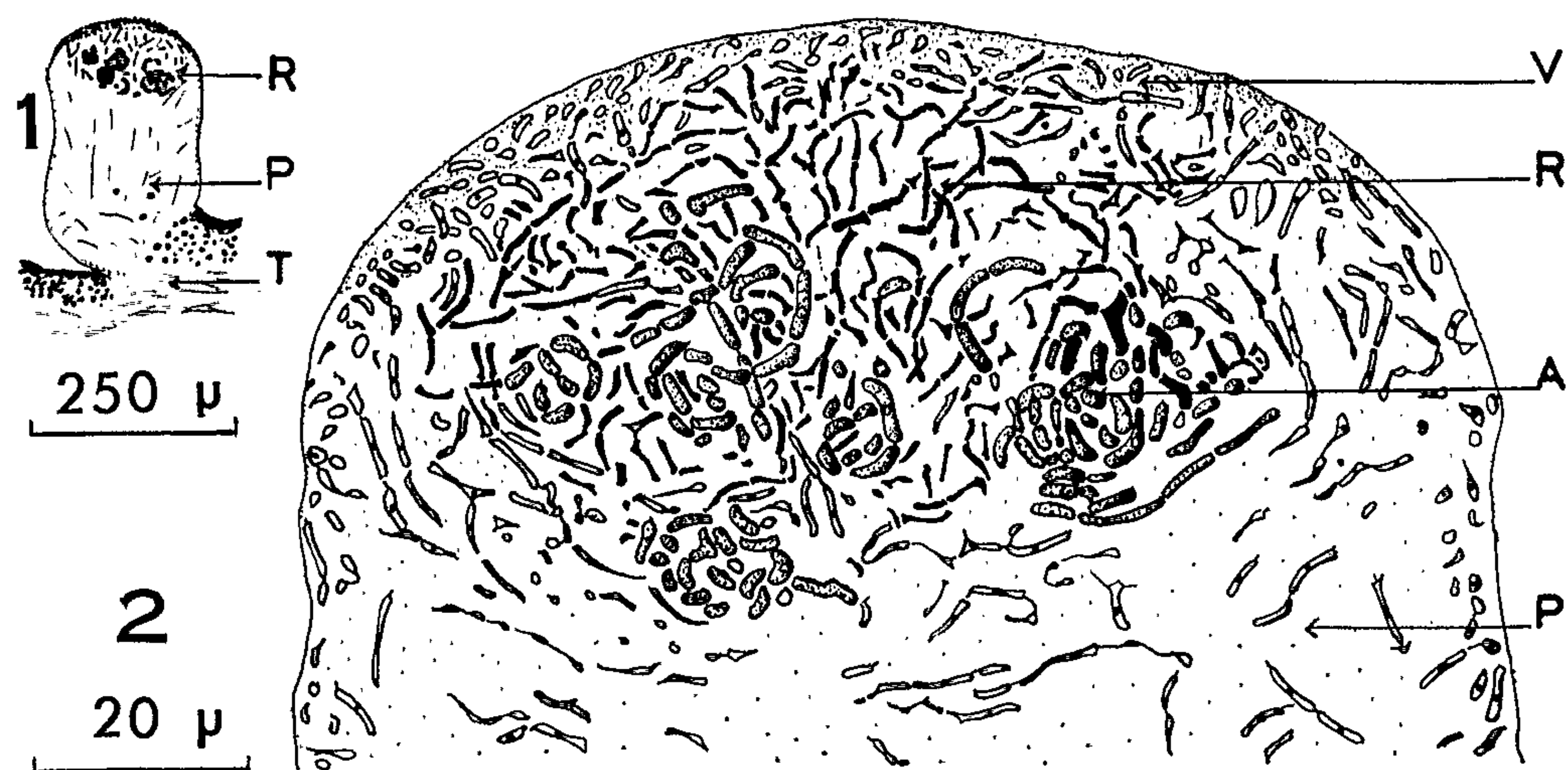


Fig. 1 et 2. — Jeune apothécie du *Bæomyces rufus* DC. au stade 2 de son développement. En 1, dessin d'ensemble; en 2, détail de la tête; *V*, voile; *R*, réseau; *A*, complexe ascogonial formé par plusieurs pelotons; *P*, stipe; *T* (en 1), thalle.

Plus tard encore, le sommet du stipe devient convexe et s'élargit, et le réseau *R* prend la forme d'une calotte mince, la calotte *R*, qui le coiffe et que couvre le voile. Les hyphes de cette calotte s'orientent plus ou moins perpendiculairement au voile et prennent un aspect approximativement paraphysoïde. Les pelotons ascogoniaux s'isolent les uns des autres et se répartissent dans la calotte. Souvent, de ces pelotons s'échappe un trichogyne (?) pluricellulaire, allongé obliquement vers la surface, mais qui ne la traverse jamais.

Stade 3 : *Les filaments ascogènes et les paraphyses.* — Les *pelotons ascogoniaux* sont en nombre limité et seule une partie d'entre eux émettent des hyphes ascogènes. Celles-ci sont formées par des cellules irrégulières, très allongées, de 4 à 5 μ de diamètre et à cytoplasme très vacuolisé. Malheureusement, il nous est impossible de préciser le nombre et le comportement de leurs noyaux. Ces hyphes s'allongent et se ramifient. Elles forment, au sommet de l'apothécie, un système conique, à pointe

tournée vers le bas, dont l'ensemble constitue, avec les hyphes végétatives voisines, l'ébauche du sous-hyménium.

En même temps, les cellules de la calotte *R* situées immédiatement sous le voile engendrent de nombreuses digitations dressées, minces et fortement colorables en noir par l'hématoxyline. Ces digitations traversent généralement le voile ou parfois le soulèvent. Au-dessus du cône sous-hyménial, elles s'allongent et se transforment en paraphyses longues et minces, ramifiées par des dichotomies.

STADE 4 : *Les asques et l'apothécie adulte.* — Les dernières ramifications des hyphes ascogènes sont généralement très fines et assez difficiles à distinguer, sur les coupes, des bases des paraphyses, avec lesquelles elles sont étroitement entrelacées. Leurs cellules contiennent généralement deux noyaux très petits. A leurs extrémités, elles engendrent les asques, qui sont cylindriques et très longs, avec un pied mince. Leur appareil apical est, comme celui des *Cladonia* [*cf.* M. Chadefaud, 1964 ([14])], d'un type intermédiaire entre les types archæascé et annellasce. Il se réduit à un épaississement de l'endoascus, constituant un épais dôme apical pourvu, vers l'intérieur de l'asque, d'un pendentif en forme de tore, plus ou moins développé. Celui-ci entoure l'orifice évasé d'un oculus peu profond. Il n'y a pas d'anneau différencié, amyloïde ou chitinoïde. Autour de cet appareil, lors de la déhiscence, l'exoascus se fend longitudinalement en deux valves. Chaque asque contient huit spores unicellulaires, ovoïdes et uninucléées.

Asques et paraphyses constituent l'hyménium. Celui-ci est entouré par une marge *M*, nettement délimitée, formée de filaments lâches très différents des paraphyses, dressés et dichotomisés, à cellules larges, pourvues d'un cytoplasme très vacuolisé, peu colorable. Ces filaments dérivent sans doute des digitations engendrées par la calotte *R*, là où les hyphes ascogènes n'ont pas pénétré. Ils ne semblent pas participer à l'accroissement marginal, d'ailleurs réduit, de l'hyménium.

L'apothécie atteint alors le stade adulte. Le stipe, dépourvu de cavité axiale, mesure quelques millimètres de haut. La tête, à l'état humide, est nettement globuleuse, par suite de la forte croissance intercalaire de l'hyménium. Au-dessous, le sous-hyménium, étiré transversalement, se réduit à une lame, épaisse d'une quarantaine de microns, dont la partie inférieure passe progressivement au prosoplectenchyme occupant le centre de la tête. Ce prosoplectenchyme lui-même dérive pour partie du réseau *R* et pour partie du sommet du stipe.

En conclusion, la première ébauche des apothécies du *Bæomyces rufus* est, comme chez les Lécanorales, un plexus dans lequel se différencient, à la base un plancher, au sommet un toit (= voile), et au centre un réseau, qui contient l'appareil ascogonial. Mais la suite du développement diffère du schéma proposé pour les Lécanorales. En effet, chez les

Bæomyces : *a.* le plancher s'épaissit et devient le stipe de l'apothécie adulte; *b.* le réseau ne se rompt pas : il engendre directement, sur son sommet et sous le voile, d'une part les paraphyses, et d'autre part les hyphes de la marge; *c.* il n'y a ni pro-parathécium, ni parathécium.

Le développement des apothécies du *Bæomyces rufus* diffère donc de celui des podétions et des apothécies du *Cladonia floerkeana* (M. A. Letrouit-Galinou, 1964) ([6b]), chez lesquels font défaut, en particulier, le plexus initial et le voile. Au contraire, le développement des apothécies de certaines Léotiales, et notamment du *Cudonia lutea* (G. H. Duff, 1922) ([3]) et du *Microglossum viride* (E. J. H. Corner, 1930) ([2]), semble être du même type. Cependant il faut noter des différences notables, telles que la présence de trichogynes saillants chez le *Cudonia* et l'origine peut-être différente du stipe chez le *Microglossum*.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) M. Chadefaud : *a. Végétaux non vasculaires*, Masson, Paris, 1960; *b. Comptes rendus*, 258, 1964, p. 299.

([2]) E. J. H. Corner, *Trans. Brit. Myc. Soc.*, 15, 1930, p. 107.

([3]) G. H. Duff, *Bot. Gazette*, 74, 1922, p. 264.

([4]) G. Krabbe, *Bot. Z.*, 40, 1882, p. 65-83.

([5]) M. Le Gal, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 62, 1946, p. 50-58.

([6]) M. A. Letrouit-Galinou : *a. Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3456; *b. Bull. Soc. Bot. Fr.*, 111, 1964 (sous presse).

([7]) F. Magne, *Rev. Bryol. Lichen.*, 15, 1946, p. 203-209.

([8]) W. Nienburg, *Flora*, 28, 1908, p. 1-40.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Structure des faisceaux staminaux chez les Centrospermales.* Note (*) de M. **Pierre Zandonella**, présentée par M. Roger Heim.

Une cinquantaine d'espèces appartenant à diverses familles de l'ordre des Centrospermales ont été étudiées au point de vue de la structure des faisceaux staminaux qui se sont montrés généralement concentriques, ce qui confirme l'homogénéité de l'ordre et suggère qu'il a atteint un degré d'évolution relativement élevé, la structure concentrique se rencontrant de façon très générale chez les Gamopétales.

La structure des faisceaux staminaux est peu connue et quelques auteurs seulement ont donné des exemples de faisceaux concentriques. Parmi eux, Leinfellner [1] comparant les structures qu'il a observées dans diverses familles d'Angiospermes constate que, d'une manière générale, les Monocotylédones ont des faisceaux staminaux collatéraux, les Gamopétales concentriques et que la structure varie au sein même des familles chez les autres Dicotylédones. En ce qui concerne les Centrospermales, il ne cite que trois espèces des genres *Portulaca* et *Mirabilis*. Nous en avons examiné une cinquantaine réparties dans les diverses familles de l'ordre :

Caryophyllacées [2] : La disposition concentrique est évidente dans les espèces suivantes : *Melandrium album* Garcke, *M. rubrum* Garcke, *Lychnis githago* Scop., *Silene acaulis* L., *S. otites* L., *S. vallesia* L., *S. rupestris* L., *Gypsophila repens* L., *Tunica saxifraga* (L.) Scop., *Saponaria ocymoides* L., *S. officinalis* L., *Dianthus deltoides* L., *D. silvestris* Wulf., *Stellaria holostea* L., *Arenaria ciliata* L., *Minuartia laricifolia* Jacq., *Telephium repens* L.; xylème et phloème y sont abondants. Les filets de faible épaisseur de *Stellaria graminea* L., *S. media* (L.) Vill., *Cherleria sedoides* L., *Minuartia mutabilis* Lapeyr., *M. verna* L., *Sagina linnæi* Presl., *Paronychia capitata* Lam., *Herniaria incana* Lam., *Corrigiola litoralis* L., ont des faisceaux réduits : peu ou pas de vaisseaux et quelques tubes criblés encore disposés en anneau plus ou moins évident. Parfois même, le faisceau est réduit à un ou deux tubes criblés : *Scleranthus annuus* L., *S. perennis* L. Dans les filets de *Cerastium vulgatum* L. et *C. quaternellum* Fenzl. var. *octandra*, le phloème réduit forme deux groupes latéraux; cependant chez *C. arvense* L. le liber, plus abondant, se dispose en « fer à cheval » et même en anneau complet dans la partie supérieure du filet.

Les Basellacées : *Basella rubra* L. et Portulacacées : *Portulaca oleracea* L., *P. grandiflora* Hook., *Talinum patens* Willd., *Calandrinia compressa* Schrad., *Montia minor* Gmel., ont des faisceaux staminaux concentriques sur toute leur longueur.

Mesembryanthemum crystallinum L., *M. cordifolium* L., *Carpobrotus edulis* L., *Tetragonia expansa* Murr., Aizoacées, peuvent avoir dans une

même fleur, à côté d'étamines à faisceaux normalement concentriques, quelques filets à faisceaux de structure douteuse.

Les Phytolaccacées : *Phytolacca decandra* L., *Ph. dioica* L., *Rivina humilis* L., ont des étamines dont les faisceaux sont pauvres en éléments conducteurs mais toujours nettement concentriques.

Leinfellner a observé des faisceaux collatéraux chez *Mirabilis jalapa* L. Nous avons constaté qu'ils le sont dans la partie moyenne du filet, mais qu'ils sont concentriques dans le réceptacle, le tube que forment les bases concrescentes des étamines, la partie supérieure du filet et le connectif. Parmi les autres Nyctaginacées, *Bougainvillea spectabilis* Willd. (var. hort.) diffère peu de *M. jalapa*; par contre, chez *B. glabra* Choisy, le faisceau, concentrique dans le réceptacle, devient vite collatéral pour ne se refermer que dans le connectif. Chez *Oxybaphus nyctagineus* Sweet, il est concentrique sur toute sa longueur.

Chez les Chénopodiacées et Amarantacées, malgré les difficultés d'observation liées à la faible taille des étamines, les faisceaux nous ont paru concentriques dans les espèces examinées : *Chenopodium bonus henricus* L., *Ch. album* L., *Hablizia tamoides* Bieb., *Beta vulgaris* L., *B. trigyna* Waldst. et Kit., *Sueda fruticosa* Forsk., *Amarantus caudatus* L., *A. speciosus* Sims., *Gomphrena globosa* L.

Dans l'ensemble, chez les Centrospermales étudiées, le faisceau diffère peu dans le filet et le connectif; par contre, dans le réceptacle, le phloème est plus abondant, le xylème peu visible et les coupes longitudinales sagittales y montrent parfois les spirales très étirées de vaisseaux détruits et mettent en évidence la disposition du liber; le contraste avec les faisceaux des sépales est frappant.

Nos observations nous ont donné une impression de grande homogénéité et nous laissent penser que la disposition concentrique est, de loin, la plus fréquente dans les faisceaux staminaux des Centrospermales. Si nos observations ultérieures confirmaient la généralité de cette structure, ce serait un argument supplémentaire en faveur de l'homogénéité de l'ordre. Que, comme Leinfellner, on l'explique dans le cadre de la théorie de la feuille, ou qu'on l'utilise comme argument en faveur de celle du télome ainsi que le fait Wilson ([4]), et, en fait, Rao ([3]) le souligne (p. 68), cela peut aussi bien appuyer l'une ou l'autre thèse, cette structure suggère également que, en ce qui concerne les étamines, l'ordre atteint un degré d'évolution proche de celui des Gamopétales.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) W. Leinfellner, *Osterr. Bot. Z.*, 103, 1956, p. 381-399.

([2]) M.-C. Petitjean, *Diplôme d'Études supérieures*, Lyon, 1962. Dans ce travail non publié et orienté sur la morphologie florale, l'auteur a signalé incidemment des faisceaux concentriques chez plusieurs Caryophyllacées; ces observations nous ont incité à entreprendre des investigations sur l'ensemble des Centrospermales.

([3]) V. S. Rao, *J. Univ. Bombay*, 22, 1954, p. 55-70.

([4]) C. L. Wilson, *Amer. J. Bot.*, 24, 1937, p. 686-699 et 29, 1942, p. 759-764.

(*Faculté des Sciences*, 16, *quai Claude-Bernard, Paris*, 5e.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *La cyme bipare du* Nicotiana rustica : *étude de l'initiation et du développement des premiers bourgeons.* Note (*) de Mme **Jeanine Diomaiuto-Bonnand**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'initiation des deux premiers bourgeons de la cyme bipare est simultanée ou basipète, le développement est le plus souvent basipète. La cyme bipare au niveau de sa première ramification apparaît ainsi comme le résultat d'une transformation progressive de la grappe de cymes.

Nous avons montré ([1]) que chez le *N. rustica l'élément* d'inflorescence est la *cyme bipare*. Celle-ci est constituée de deux branches latérales situées de part et d'autre d'une fleur terminale 1 (*fig.* 12). Ces deux branches qui continuent la cyme bipare sont elles-mêmes des cymes bipares devenant rapidement unipares. Elles sont le plus souvent d'importance inégale; *c'est toujours la branche inférieure qui est la moins développée et s'épanouit la dernière.* Une étude de la formation et du développement des deux bourgeons qui sont à l'origine de ces branches s'imposait.

Initiation (*fig.* 1 à 6). — La cyme bipare provient d'un volumineux bourgeon qui, d'abord homogène, s'organise rapidement. On retrouve, pour les bourgeons de la cyme, les différentes phases déjà décrites dans l'évolution des bourgeons de la grappe ([2]). En effet, on peut observer une *phase* 1 de *mise en place* des deux premiers bourgeons a_2 de la cyme par différenciation des parties latérales du bourgeon a_1 (a_2, *fig.* 1 et 2), tandis que la partie centrale non atteinte par la différenciation se soulève pour former la fleur terminale 1; en même temps naissent les bractées axillantes α_1 et β_1 par divisions périclines dans l'assise sous-épidermique et les assises sous-jacentes; *la naissance de* α_1 *précède de très peu celle de* β_1 ([3]). On peut également observer une *phase* 2 de *début d'individualisation* des bourgeons correspondant au début de la formation de la zone en coquille *zc* (bords latéraux du bourgeon) que les relevés de mitoses permettent de repérer (*fig.* 3, 4 et 4 *bis*); la *phase* 3 correspond à l'*individualisation* des bourgeons (achèvement de la zone en coquille dans la partie inférieure du bourgeon, dédifférenciation et début d'activation du bourgeon, *voir* a_2 de β_1, *fig.* 5 et 5 *bis*).

La connaissance de ces phases permet de comparer l'état d'avancement des deux bourgeons a_2. En effet, il arrive souvent que ces deux bourgeons (dont la taille peut être à peu près équivalente ou très inégale) soient en même phase sur un même échantillon (*voir*, par exemple, les figures 4 et 4 *bis*, phase 2), l'*initiation* est alors *simultanée*; mais il n'en est pas toujours ainsi : en effet, le bourgeon de α_1 peut naître avec un retard

plus ou moins important sur celui de β_1; sur la figure 5, a_2 de β_1 est en phase 3, celui de α_1 en phase 1; sur la figure 6, a_2 de β_1 est en phase 3-4, a_2 de α_1 est en phase 2; l'*initiation* est donc *basipète*.

Développement. — Chaque bourgeon après bombement (*phase* 4) s'organise et fonctionne comme le bourgeon a_1, mais dans un plan perpendiculaire. Le plus souvent le bourgeon de β_1 se développe (*fig.* 7) et s'organise (*fig.* 8) plus tôt et plus rapidement que celui de α_1. Sur la figure 8, a_2 de β_1 est en *phase* 5 (ce qui correspond à un *début d'organogenèse et d'allongement*), tandis que a_2 de α_1 est en phase 4 (*bombement, primordium homogène*). Le *développement* est donc *basipète*. Ce cas est le plus général. Cependant, le développement des deux bourgeons peut être *simultané*; on l'observe parfois sur les cymes situées aux extrémités de l'axe principal et des axes secondaires [(4), (5)].

Enfin, dans certains cas (rares au niveau de la première ramification), le bourgeon de α_1 ne se forme pas, la bractée α_1 est stérile (*fig.* 13 *a*) ou ne se forme pas non plus (*fig.* 13 *a'*); seul le bourgeon de β_1 se développe (*fig.* 13 *b* et 13 *b'*) : la cyme à ce niveau est *unipare*.

Nous avons précédemment indiqué (2) les directions respectives d'initiation, de développement des bourgeons sur les grappes de cymes (partie supérieure de la grappe principale et grappes secondaires) ainsi que le sens de floraison. Nous pouvons rassembler dans un tableau ces résultats et ceux obtenus pour la cyme bipare. Ce tableau est illustré par les schémas des figures 9 à 13 *b'*.

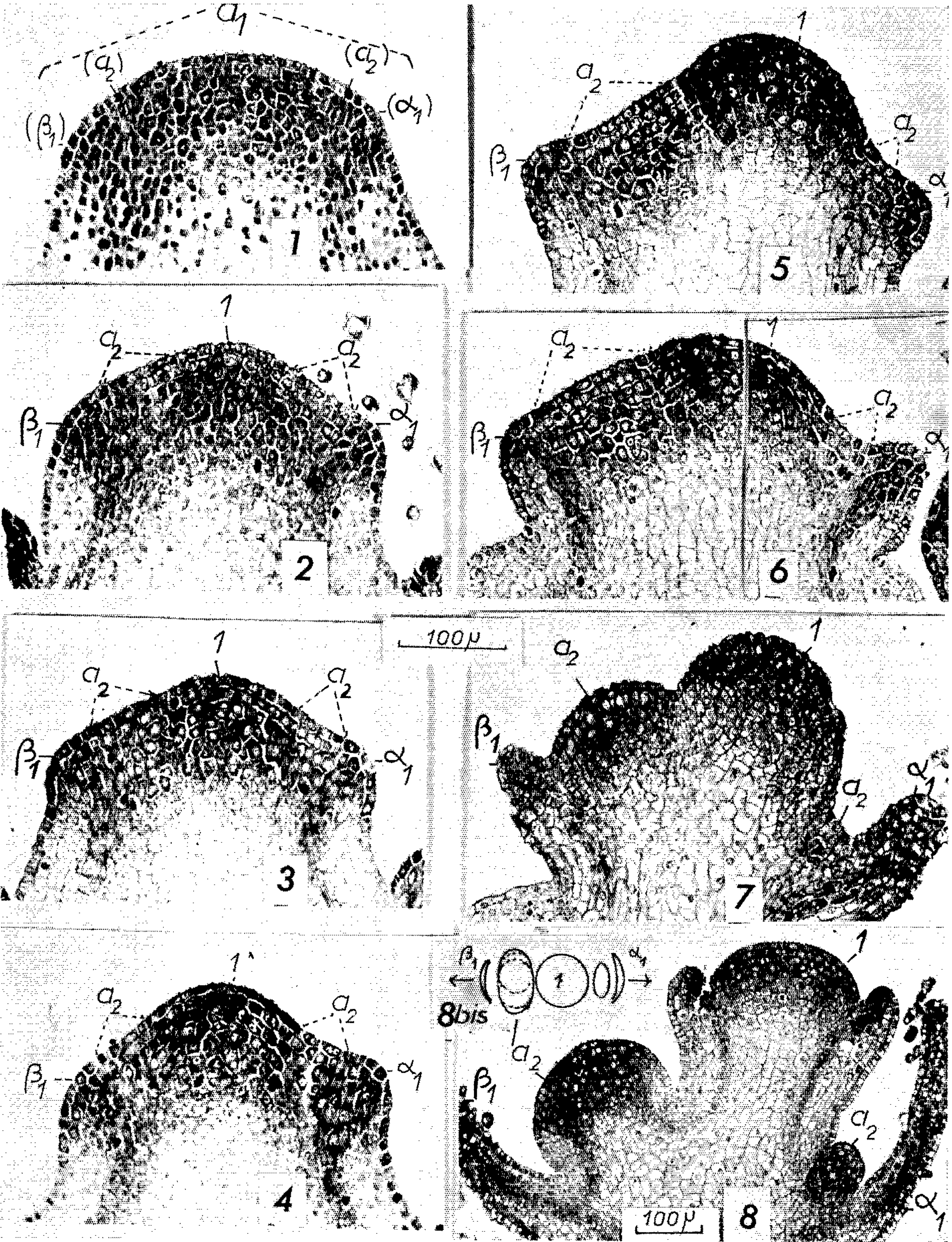
	Grappe principale.	Grappes secondaires.	Cymes bipares.
Initiation...........	Acropète	Acropète	Simultané ou Basipète
Développement......	Acropète puis simultané	Basipète	Basipète
Floraison..........	Simultanée	»	»

On voit ainsi que chez le N. rustica *la cyme bipare, au niveau de sa première ramification, apparaît comme le résultat d'une transformation progressive de la grappe de cymes. Cette transformation se traduit par un changement d'abord du sens de développement des bourgeons, ensuite du sens de leur initiation, en même temps que leur nombre se réduit progressivement. L'aboutissement final de cette transformation est la cyme unipare.*

Explications de la Planche hors texte.

Fig. 1 à 8. — Stades successifs de la transformation d'un bourgeon inflorescentiel a_1 (*fig.* 1), en cyme bipare (*fig.* 8). Coupes exécutées suivant la plus grande largeur du bourgeon. Alcool-formol-acide acétique, pyronine-vert de méthyle. a_1, a_2, bourgeons inflorescentiels; α_1, première bractée formée; β_1, deuxième bractée formée; 1, première fleur terminale. (Gross. identique de 1 à 7).

Fig. 8 *bis*. — Schéma de la cyme bipare (vue du dessus) représentée figure 8. Les flèches indiquent le sens de la coupe.


1
2
3
4
5
6
7
8
8bis
100 μ
100 μ

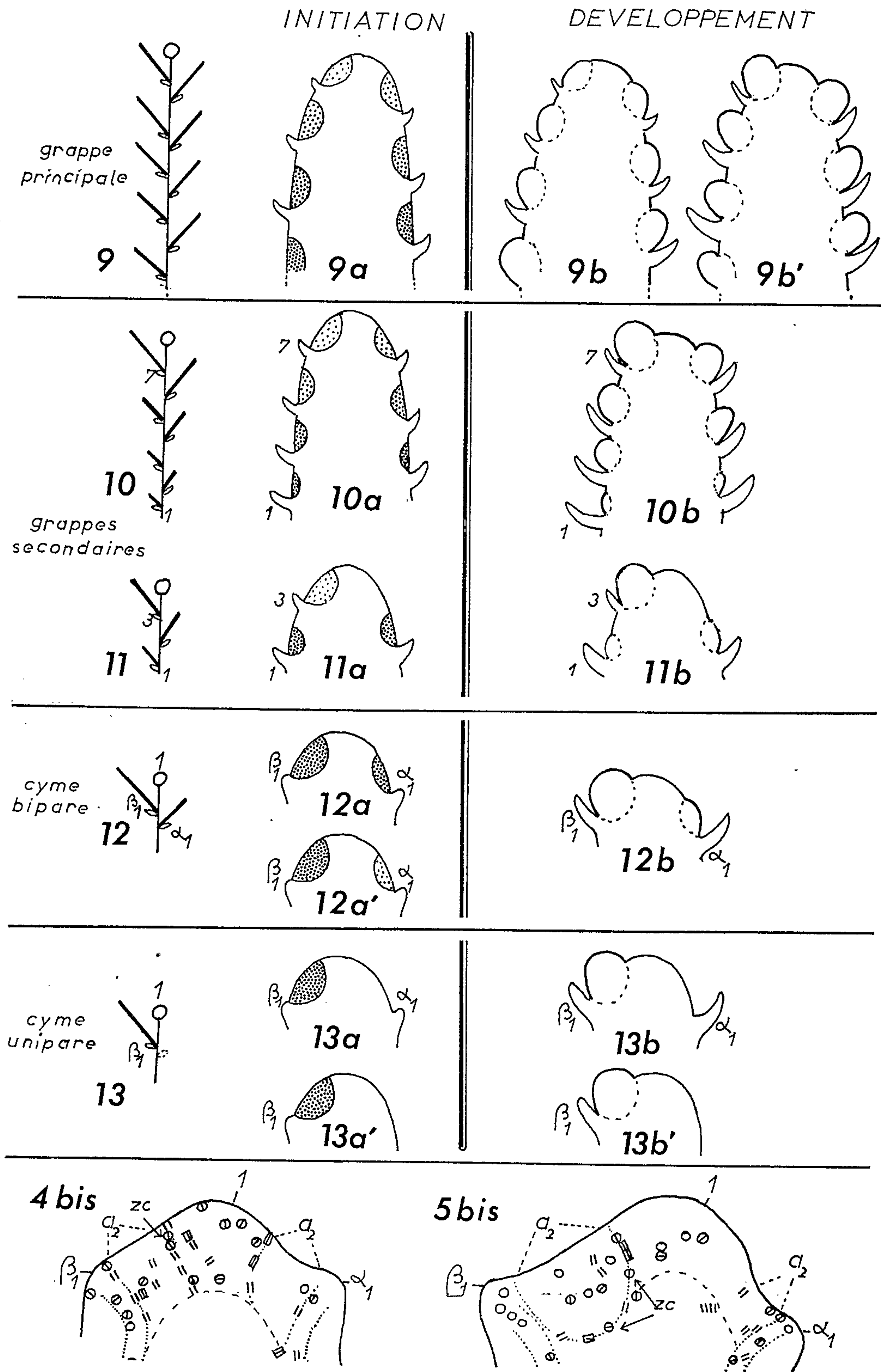

INITIATION
DEVELOPPEMENT
grappe principale
9
9a
9b
9b'
10
10a
10b
grappes secondaires
11
11a
11b
cyme bipare
12
12a
12a'
12b
cyme unipare
13
13a
13a'
13b
13b'
4 bis
5 bis
zc

Fig. 9 à 13.

EXPLICATIONS DES FIGURES 9 A 13.

Fig. 9 à 13. — Schémas indiquant l'importance respective des cymes axillaires (indiquées par les traits obliques). — Fig. 9 : Grappe principale de cymes (partie supérieure de la grappe complexe principale) caractérisée par une importance équivalente des cymes axillaires. Fig. 10 et 11 : Grappes secondaires caractérisées par une importance prépondérante des cymes supérieures (acrotonie); noter également la diminution du nombre des cymes axillaires, de la figure 10 (grappe secondaire située vers la base de l'axe principal inflorescentiel) à la figure 11 (grappe secondaire située plus haut et précédant sur l'axe principal les cymes bipares). Fig. 12 : Cyme bipare, importance prépondérante de la branche supérieure. Fig. 13 : Cyme unipare : la branche supérieure est seule développée. — Fig. 9 *a* à 13 *a'*. — Schémas théoriques montrant le sens d'initiation des bourgeons; les plus foncés sont les premiers formés. Initiation acropète en 9 *a*, 10 *a*, 11 *a* (en 10 *a* et 11 *a*, les premiers bourgeons sont très réduits); simultanée en 12 *a*; basipète en 12 *a'*. — Fig. 13 *a* : Initiation du bourgeon de β_1 seulement, α_1 est stérile. Fig. 13 *a'* : Une seule bractée fertile β_1. — Fig. 9 *b* à 13 *b'*. — Schémas théoriques montrant le sens du développement des bourgeons, les plus bombés sont les premiers développés. Développement acropète en 9 *b*, simultané en 9 *b'*, basipète en 10 *b*, 11 *b* et 12 *b*. — Fig. 13 *b* : Développement du bourgeon de β_1 seulement, α_1 étant stérile. Fig. 13 *b'* : Développement d'un seul bourgeon et d'une seule bractée β_1. Fig. 4 *bis* et 5 *bis* : Relevés de mitoses (6 coupes) correspondant aux échantillons des figures 4 et 5.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) DIOMAIUTO-BONNAND, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 668.

(2) DIOMAIUTO-BONNAND, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2648.

(3) β_1 « entraînée » par son bourgeon axillaire au cours du développement se trouve rapidement située à un niveau supérieur à celui de α_1.

(4) A une initiation simultanée succède un développement simultané ou basipète (activation plus rapide du bourgeon de β_1). Mais une initiation basipète est toujours suivie d'un développement basipète.

(5) Chez certaines cymes, le développement est acropète (A. FAVARD, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 4, 1963, p. 265).

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Culture* in vitro *d'écorce de fruits de* Citrus Limonum *Risso.* Note (*) de MM. **Raymond Garestier, Jean-Claude Chénieux, Marc Rideau** et **Claude Giron**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des fragments d'écorce de fruits de *Citrus Limonum* Risso prolifèrent sur un milieu nutritif dépourvu de substances de croissance. L'étude histologique montre la formation d'un nouveau parenchyme à la périphérie des fragments, sauf dans la région épidermique, et un recloisonnement des cellules internes de l'albedo.

Nous avons montré dans une série de Notes [(9) à (12)] l'existence de facteurs de croissance dans les feuilles et les fruits de diverses espèces de Rutacées. En particulier, nous avons établi que des explantats de topinambour prolifèrent, *in vitro*, de façon intense sur un milieu de culture contenant des extraits de zeste de citrons à différentes concentrations (12). Il nous a paru intéressant de savoir si de telles écorces contenant ces substances, ne pouvaient pas proliférer elles-mêmes sur un milieu nutritif dépourvu de facteurs de croissance.

Technique. — Dans un milieu nutritif (MB) (9), ajusté à pH 5,9 et stérilisé à 110° pendant 20 mn, nous plantons des fragments d'écorce de citrons. Les fruits, verts ou mûrs, utilisés dans nos expériences n'ont subi aucun traitement chimique. Ils ont été cueillis sur des citronniers de Touraine ou achetés avec garantie de non traitement (marque Nica). Ils sont lavés soigneusement à l'eau savonneuse et stérilisés par de l'alcool et de l'eau de Javel. Après un dernier lavage à l'eau stérile, des cylindres d'écorce de 5 mm de diamètre et de 4 à 5 mm de longueur, ou des blocs parallélépipédiques de 15 × 20 mm de côté et de 4 à 5 mm d'épaisseur, sont prélevés et mis en culture. Les fragments utilisés sont constitués par l'épiderme, le flavedo contenant les poches à essence et l'albedo selon la terminologie utilisée par Braverman (8).

Résultats. — 1. Ces fragments d'écorce de citrons cultivés sur un milieu totalement dépourvu de substances de croissance, peuvent croître intensément. Cette croissance se manifeste par une augmentation de volume des explantats, l'apparition de tumeurs blanches sur la face interne de l'albedo, principalement sur les parties émergées. Les cellules épidermiques ne présentent aucun signe de multiplication. Les poches à essence restent visibles extérieurement et ne s'accroissent ni en nombre ni en volume. De tels fragments, après neuf mois de séjour dans le MB restent toujours vivants et continuent à proliférer.

2. Pour préciser les modalités de cette croissance, nous avons étudié des préparations histologiques colorées selon la technique préconisée par R. J. Gautheret (1).

La figure 1 est un schéma d'une coupe longitudinale d'un explantat cylindrique après deux mois de culture, la figure 2 celui d'une coupe d'un fragment parallélépipédique, étudiée après le même laps de temps.

De cette étude histologique nous tirons les conclusions suivantes :

a. A la périphérie des explantats, à l'exclusion de l'épiderme, il apparaît un parenchyme néoformé à petites cellules, simulant une zone cambiale,

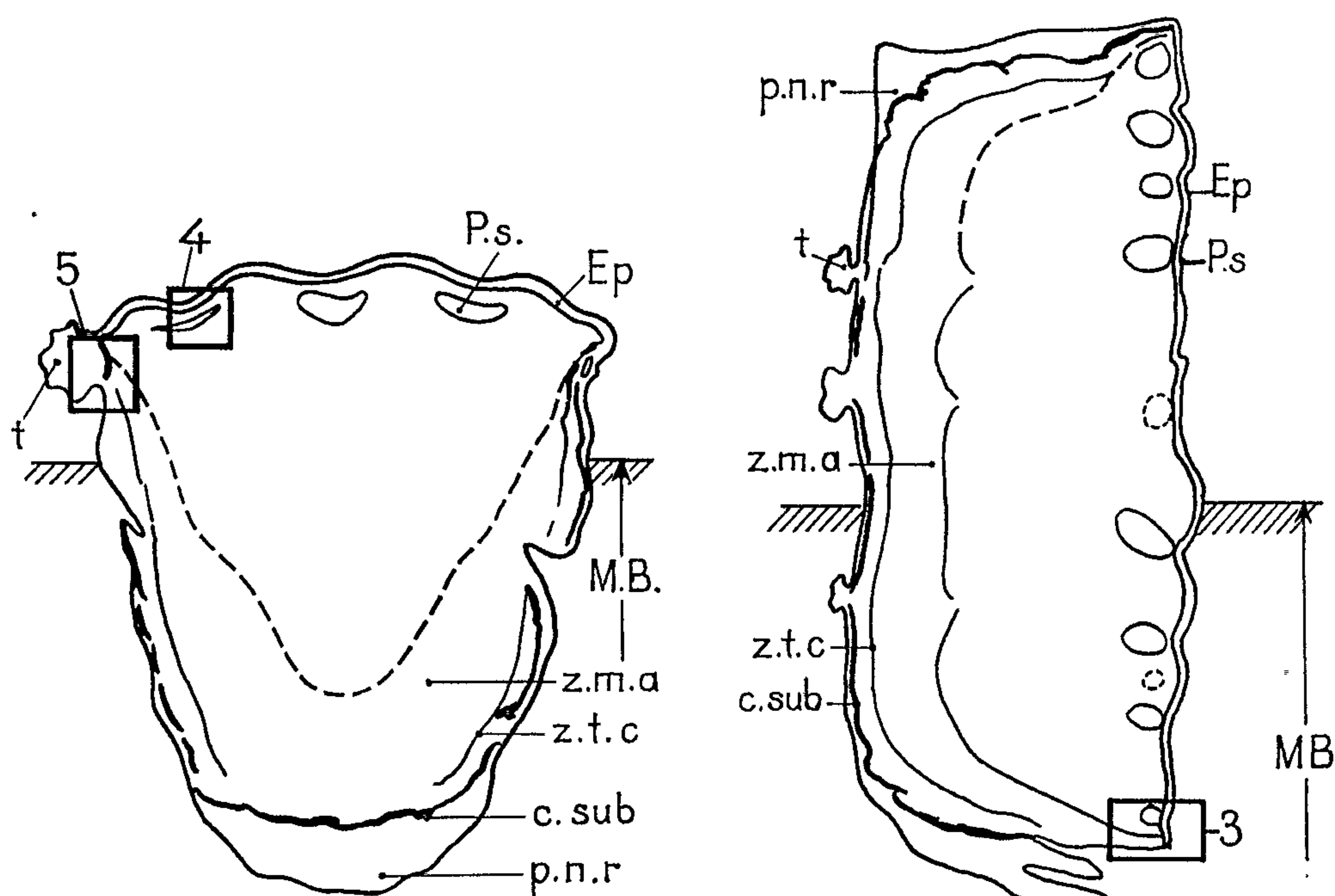


Fig. 1 Fig. 2.

Ep, épiderme; P. s., poche à essence; t, tumeur; Z. m. a., zone de multiplication active; Z. t. c., zone type cambial; c. sub., cellules subérifiées; p. n. r., parenchyme non recloisonné.

sans différenciation de faisceaux libéro-ligneux, et souvent isolé du milieu extérieur par des cellules subérifiées (*fig.* 3).

b. L'épiderme et le flavedo présentent une croissance très faible. Les cellules du parenchyme interposées entre les poches sécrétrices ne présentent que quelques divisions. Les poches ne prolifèrent pas ou disparaissent par affaissement de leur cavité (*fig.* 4).

c. L'albedo subit une croissance marquée. Les cellules parenchymateuses primitives se recloisonnent d'autant plus intensément qu'on se rapproche de la périphérie (*fig.* 5).

d. Les tumeurs blanches sont constituées par un tissu à petites cellules provenant du nouveau parenchyme sous-jacent par effraction à travers la couche subérifiée externe.

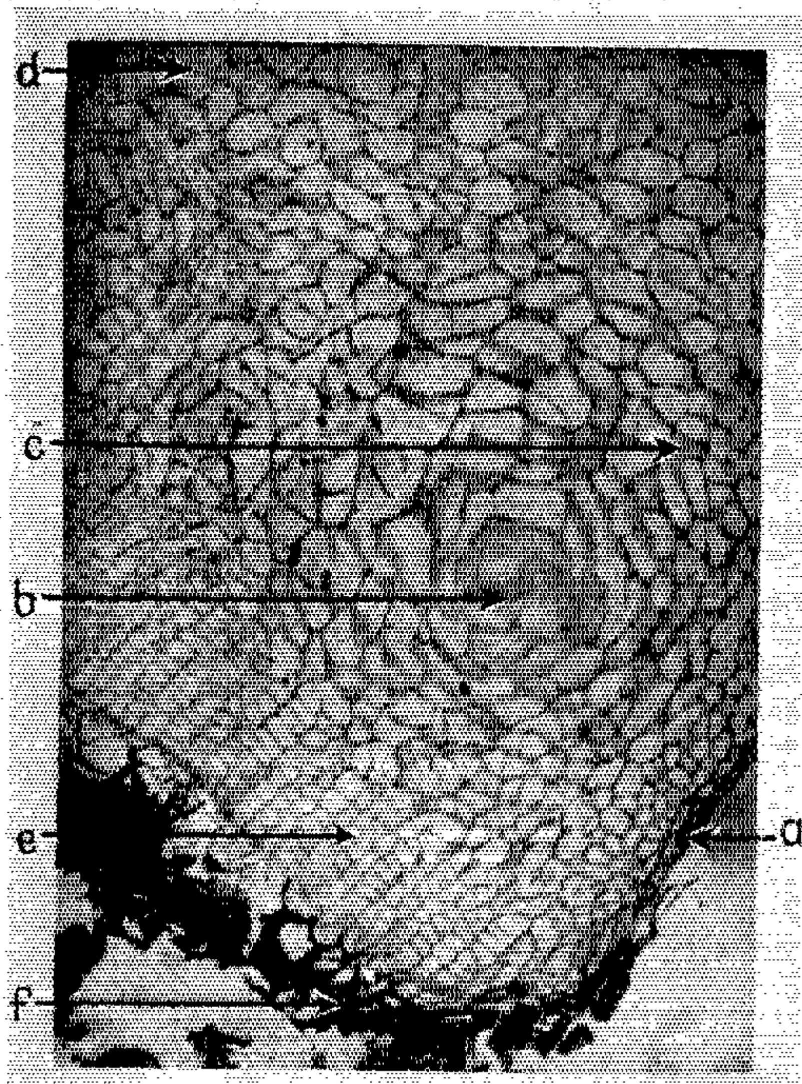


Fig. 3.

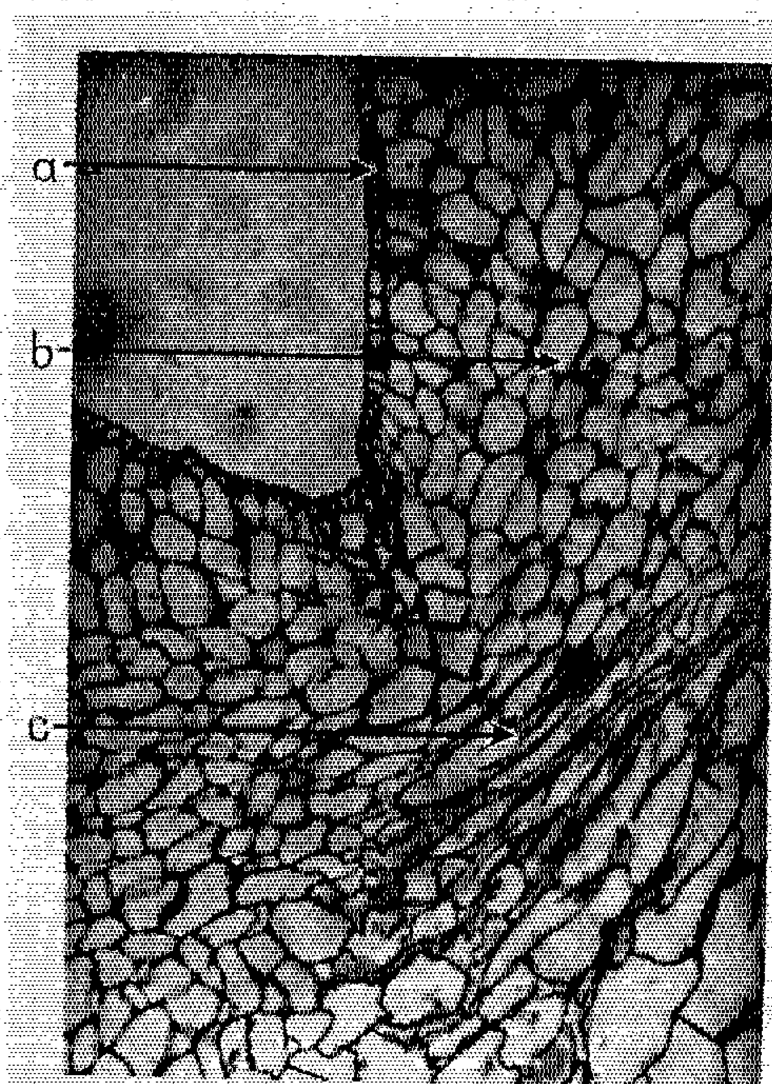


Fig. 4.

Fig. 3. — *a*, épiderme; *b*, poche à essence; *c*, flavedo; *d*, albedo; *e*, parenchyme néoformé à aspect de cambium; *f*, zone subérifiée.

Fig. 4. — *a*, épiderme; *b*, flavedo; *c*, poche sécrétrice écrasée.

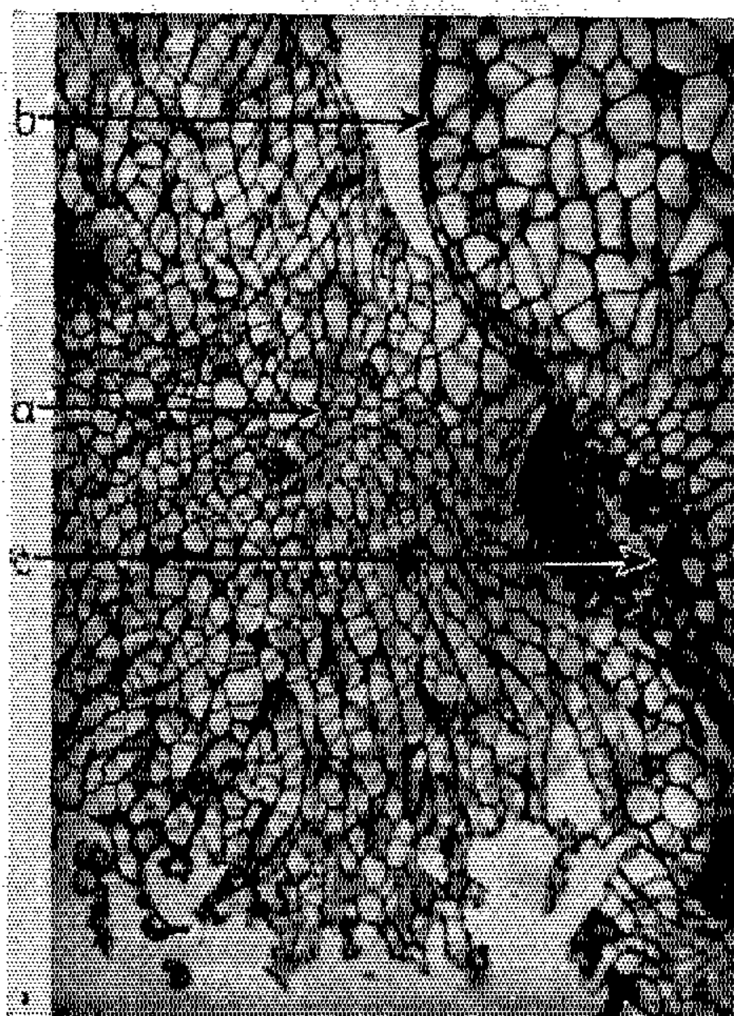


Fig. 5. — *a*, tumeur externe; *b*, épiderme; *c*, zone subérifiée.

e. Celle-ci peut isoler extérieurement une partie du parenchyme primitif qui ne se multiplie pas et même s'atrophie.

f. Nous avons également vérifié que des fragments repiqués proliféraient intensément sur un nouveau milieu nutritif.

Conclusions. — Ces résultats confirment ceux obtenus par Schroeder sur le péricarpe de certains fruits [2], en particulier sur celui du cédrat (*Citrus Medica* L.) [3]. Cet auteur a utilisé un milieu de base plus complexe que le nôtre [4] : milieu de Nitsch additionné d'extraits de levure, de vitamines et parfois d'acide indolylacétique. Pour les agrumes, il ne semble prélever que l'albedo. Or celui-ci, d'après nos résultats, prolifère intensément.

Il est intéressant de noter le contraste qui existe entre la facilité de cultiver ces écorces de fruits ou les poils de la cavité ovarienne [[5], [6]] et la difficulté rencontrée dans la culture d'autres tissus de Rutacées [7]. Celle-ci n'est possible que sur des milieux complexes contenant, par exemple, du lait de coco et de l'acide naphtalène acétique. Cette prolifération du parenchyme cortical d'écorce de citron est peut-être due aux substances de croissance actives sur le test topinambour dont nous avons signalé l'existence dans les zestes et les feuilles de certaines Rutacées.

(*) Séance du 3 août 1964.

[1] R. J. Gautheret, *Rev. gén. Bot.*, 60, 1953, p. 129.
[2] C. A. Schroeder, *Science*, 122, 1955, p. 601.
[3] C. A. Schroeder, *Bot. Gaz. U. S. A.*, 122, 1961, p. 198.
[4] C. A. Schroeder et C. Spector, *Science*, 126, 1957, p. 701.
[5] H. A. Kordan, *Bull. Torrey Bot. Club U. S. A.*, 89, 1962, p. 49.
[6] H. A. Kordan, *Science*, 129, 1959, p. 779.
[7] J. M. Bové et G. Morel, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 34.
[8] J. B. S. Braverman, *Citrus products*, Interscience publishers, New York, 1949.
[9] R. Garestier et J. C. Chénieux, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1376.
[10] R. Garestier, D. Pasty et J. Provansal, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1482.
[11] R. Garestier, J. C. Chénieux et L. Villaneau, *C. R. Soc. Biol.*, 1964 (sous presse).
[12] R. Garestier et J. C. Chénieux, *Existence de facteurs de croissance dans les zestes de citron* (en préparation).

(*Laboratoire de Biologie cellulaire et végétale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la dédifférenciation partielle des vaisseaux jeunes dans l'hypocotyle de Courge* (Cucurbita maxima, *var. rouge vif d'Étampes*) *cultivé* in vitro. Note (*) de

Mlle **Colette Paupardin**, présentée par M. Roger Gautheret.

La culture de fragments d'hypocotyle de Courge dans un milieu contenant de l'acide indolylacétique et de la kinétine et, par conséquent, capable de stimuler puissamment la multiplication cellulaire permet d'obtenir une dédifférenciation partielle d'éléments de jeunes vaisseaux.

Des exemples de dédifférenciations ont été maintes fois signalés dans des tissus végétaux cultivés *in vitro*. Dès 1938, Gautheret [(3), (4)] observait dans des cultures de tissus de Carotte des régressions plus ou moins complètes de cellules parenchymateuses. Ensuite, Buvat (2), ayant défini

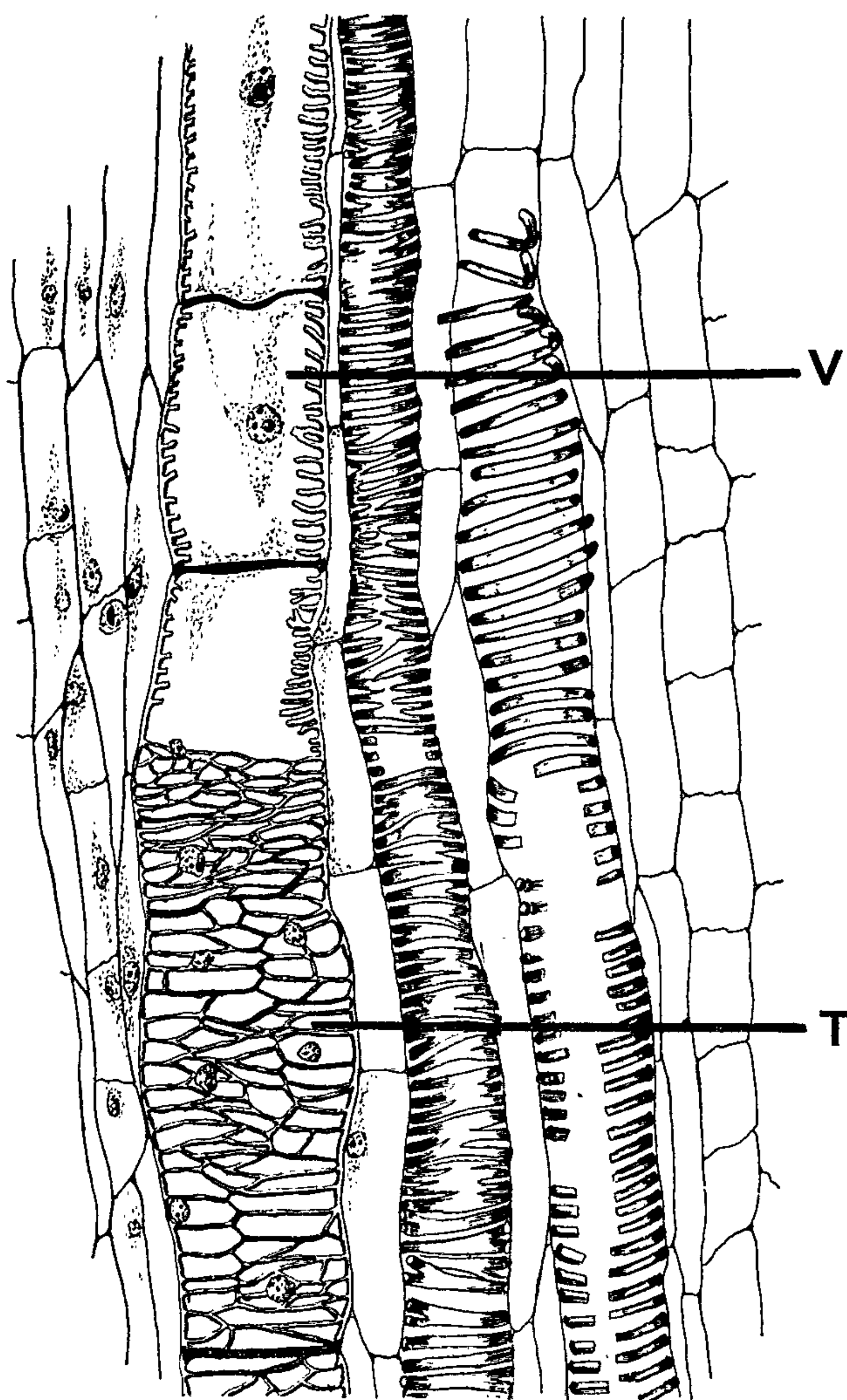


Fig. 1.

les étapes de la dédifférenciation cellulaire, avait montré dans des cultures de tissus le retour à l'état méristématique de cellules de parenchyme libérien de Carotte et de tubercule de *Cichorium intybus*. Ball ([1]) sur des cultures de tissus de *Sequoia* montra que des cellules tannifères peuvent faire retour à l'état cambial. Enfin, Toponi, en 1961, observe une dédifférenciation incomplète de fibres jeunes dans des fragments de bractées d'Artichaut cultivés *in vitro*. L'hypocotyle de Courge nous a permis également de voir un phénomène de dédifférenciation dans les cellules de collenchyme et les fibres libériennes ([5]). Ce même matériel a servi pour nos présentes observations.

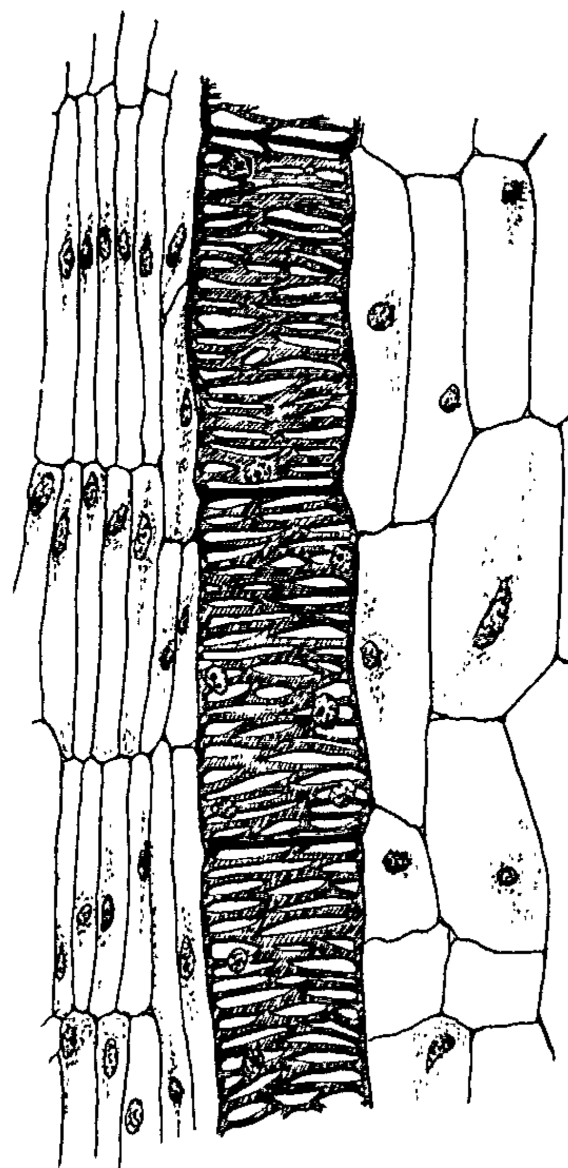


Fig. 2.

Des plantules de Courge sont cultivées aseptiquement sur milieu minéral. Quand les hypocotyles atteignent 6 cm ils sont découpés en segments de 2 cm et ensemencés dans un milieu gélosé comprenant, en dehors des sels minéraux de la solution de Gautheret, du glucose à la dose de 3 %, de l'acide indolylacétique à la dose de 10^{-6} et de la kinétine (10^{-6}); les cultures se développent à la lumière et à une température de 26°C. Ce milieu est fortement stimulant : en trois semaines les explantats ont proliféré de manière exubérante. Un prélèvement réalisé au 4e jour de culture ne permet pas de déceler un accroissement pondéral important mais des observations microscopiques montrent que certaines cellules ont subi de profonds remaniements. Nous avons constaté que les vaisseaux jeunes sont capables de subir une dédifférenciation partielle. La figure 1 montre

un élément de vaisseau n'ayant subi aucune transformation (V) alors que l'élément suivant (T) s'est modifié par recloisonnement; il donne plusieurs cellules plus petites à parois ornementées qui sont des trachéides. Sur la figure 2 on voit des éléments de vaisseaux totalement transformés en trachéides; le contour de l'ancienne cellule est conservé. Il y a, dans cet exemple, perte de fonction physiologique et de caractères structuraux spécifiques du vaisseau jeune, reprise d'activité prolifératrice et diminution de taille des cellules. Toutefois le phénomène n'est pas complet puisqu'il n'aboutit pas à une cellule méristématique; c'est une dédifférenciation partielle.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) E. BALL, *Growth*, 14, 1950, p. 295-325.
(2) R. BUVAT, *Ann. Sc. Nat.*, 11e série, 5, 1944, p. 130 et 6, 1945, p. 1-119.
(3) R. J. GAUTHERET, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 609-612.
(4) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, 863 pages.
(5) C. PAUPARDIN, *Comptes rendus*, 254, 1964, p. 1024.
(6) M. A. TOPONI, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1482.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire C. P. E. M.,*
Faculté des Sciences, 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Différences physiologiques dans les rameaux entre la partie néoformée et la partie préformée dans le bourgeon.* Note (*) de MM. **Jules Carles, Raphaël Assaf, Jean Magny** et **Pierre Rivals**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les teneurs minérales des rameaux développés dans l'année sont assez diverses suivant les entre-nœuds, surtout lorsqu'une partie s'est développée en plus de celle qui était préformée dans le bourgeon. Des variations assez importantes pour certains éléments apparaissent entre ces deux parties, la préformée et la néoformée, avec des teneurs souvent aberrantes dans la zone de transition.

Alors que de nombreux rameaux ne réalisent pas toutes les possibilités du bourgeon, les rameaux vigoureux et surtout les gourmands, après avoir développé pleinement toutes les feuilles ébauchées dans le bourgeon, continuent leur croissance par un tronçon néoformé issu d'une activité apicale extragemmaire. Entre ces deux parties, la partie préformée et la partie néoformée, existent de multiples différences [1].

Du point de vue morphologique, la limite entre ces deux parties est souvent marquée par un entre-nœud nettement plus court que ses voisins et qui, pour la Vigne, est ordinairement le 10e, souvent le 9e, parfois le 11e, ce qui correspond assez exactement au nombre d'ébauches de feuilles, 9 à 12, qu'on peut observer au moment du débourrement dans le bourgeon. Cet entre-nœud court est d'autant plus marqué que le sarment est plus vigoureux, alors qu'il n'existe pas dans la Vigne adulte non taillée, dont les rameaux développent au plus une dizaine de feuilles.

D'autre part, alors que le Chasselas par exemple, se bouture facilement à tous les niveaux, mais mieux encore dans la zone du 10e entre-nœud, d'autres variétés telles que le 41 B ne s'enracinent facilement que dans cette zone [2].

Pour étudier les variations des minéraux, nous avons analysé, pendant le repos de la végétation, au début de décembre, une trentaine de sarments de deux variétés des Vignes 41 B et Chasselas. Les entre-nœuds du bas, trop courts (1 à 5 mm) pour être séparés, ont été réunis dans une seule analyse, puis le nœud attenant fut analysé ainsi que les 15 nœuds et entre-nœuds suivants, soit toute la partie considérée comme bouturable par les pépiniéristes. Le tableau I donne pour les seuls entre-nœuds du 41 B les taux des minéraux dont la répartition présente des anomalies.

Si dans ces entre-nœuds nous considérons les taux d'azote total, nous voyons les teneurs s'élever progressivement avec une petite chute de 5 % au 4e entre-nœud, mais surtout au 9e une chute de 20 %, après laquelle la montée reprend assez régulière jusqu'au sommet.

Une telle anomalie, qui se retrouve d'ailleurs dans les taux des nœuds, montre qu'on peut distinguer dans cette série deux courbes indépendantes dont la séparation se situe dans la zone critique du 10e entre-nœud. Nous ne

TABLEAU I.

Minéraux des sarments de Vigne 41 B, en pour-cent,
(N, S, Ca, Mg) *et en* 10^{-6} (Fe, Cu, Mn) *du poids sec.*

Entre-nœuds.	N.	S.	Ca.	Mg.	Fe.	Cu.	Mn.
17ᵉ	0,93	0,128	0,41	0,099	178	45	30
16ᵉ	0,85	0,172	0,45	0,105	211	67	25
15ᵉ	0,83	0,176	0,44	0,109	502	55	22,5
14ᵉ	0,84	0,188	0,45	0,105	551	56	30
13ᵉ	0,81	0,180	0,47	0,109	379	55	22,5
12ᵉ	0,80	0,160	0,46	0,112	436	68	30
11ᵉ	0,76	0,160	0,47	0,109	924	76	30
10ᵉ	0,73	0,140	0,47	0,109	700	134	30
9ᵉ	0,67	0,280	0,48	0,109	620	213	30
8ᵉ	0,80	0,176	0,50	0,115	83	52	25
7ᵉ	0,79	0,180	0,45	0,115	99	33	45
6ᵉ	0,75	0,116	0,53	0,112	89	50	32,5
5ᵉ	0,73	0,192	0,52	0,109	106	43	30
4ᵉ	0,73	0,128	0,53	0,112	96	48	37,5
3ᵉ	0,77	0,128	0,52	0,115	82	32	25
1ᵉʳ et 2ᵉ	0,76	0,164	0,49	0,115	152	47	32

pourrions attribuer une valeur bien significative à ce dédoublement s'il ne se trouvait confirmé par ailleurs.

Pour l'ensemble des minéraux, leur taux global s'élève à partir de la base, assez régulièrement jusqu'à un sommet qui se situe au neuvième entre-nœud; alors une baisse soudaine précède une montée qui diffère de celle de l'azote parce qu'elle est moins régulière, et se fait suivant un rythme ternaire, que nous retrouvons d'ailleurs dans les longueurs des entre-nœuds situés au-dessus de la zone de séparation : un entre-nœud court vient assez régulièrement après deux entre-nœuds relativement longs.

Le passage du 8ᵉ au 9ᵉ entre-nœud, où l'azote baisse de 20 %, voit en revanche le soufre doubler son taux, le cuivre devenir quatre fois plus abondant et le fer sept fois plus. Cette montée du cuivre et du fer est d'autant plus surprenante qu'elle se produit brusquement après une série de taux assez homogène pour tous les entre-nœuds inférieurs. Le soufre redescend dès l'entre-nœud suivant, tandis que pour le cuivre la surabondance s'étend sur deux entre-nœuds et pour le fer sur trois. Pour le manganèse, le calcium et le magnésium, cette zone des entre-nœuds 9 à 11 est au contraire la plus stable, et la plus homogène. Les taux de calcium et de magnésium, assez élevés en-dessous de cette zone, baissent progressivement au-dessus. Le manganèse, par contre, est plus homogène au-dessus qu'au-dessous.

Chez le Chasselas nous retrouvons à peu près la même allure pour les courbes, mais les écarts dans la zone du 10ᵉ entre-nœud sont beaucoup moins importants et c'est peut-être pour cela que ce cépage est beaucoup

plus homogène dans le bouturage. Seuls le phosphore, le potassium et le sodium ne sont pas, ou ne sont plus, affectés par cette zone critique.

Les acides organiques varient assez légèrement dans cette zone, à l'exception de l'acide oxalique qui diminue nettement dans l'entre-nœud court. Il diminue aussi dans les autres entre-nœuds courts qu'on rencontre ordinairement dans la zone néoformée après deux entre-nœuds ordinaires. Cette diminution de l'acide oxalique pour les entre-nœuds courts n'est pas particulière à la Vigne, comme le montre l'analyse d'une branche de Robinier dont l'entre-nœud court se trouvait être le 10e (tableau II).

TABLEAU II.

Acide oxalique des entre-nœuds en milliéquivalents pour 100 g *frais.*

	Entre-nœuds.										
	6e.	7e.	8e.	9e.	10e.	11e.	12e.	13e.	14e.	15e.	16e.
Robinier :											
Longueur (mm).......	57	90	45	87	21	65	48	30	55	47	15
Acide oxalique........	–	37	22,8	20,5	14,6	22,4	21,7	20,5	29,1	22,5	16,8
Vigne 41 B :											
Longueur (mm).......	110	100	135	140	55	140	115	90	120	95	55
Acide oxalique........	7,0	6,2	5,1	4,4	1,7	5,9	3,8	2,8	4,4	–	–

L'amidon est, par contre, plus abondant dans les entre-nœuds courts. C'est ainsi que, pour un sarment analysé le 4 février, il représente 3,75 % du poids frais, alors que la série des entre-nœuds voisins, a les taux suivants, du 7e au 12e, 2,50, 2,80, 2,85, 3,75, 3,50 et 3,25.

Étant donné la rapidité à laquelle se font ou peuvent se faire les migrations des divers éléments, ces accumulations et ces baisses témoignent d'un déséquilibre persistant et d'une certaine hétérogénéité physiologique.

Il existe donc dans les jeunes sarments, une différence assez nette entre la partie préformée du bourgeon et la partie néoformée, avec une zone de transition où certains minéraux ont des taux assez aberrants. Il est possible que la transition soit plus marquée si le sarment a subi, au moment critique du développement de l'entre-nœud court, quelques jours de température assez basse, mais la cause de l'apparition de cet entre-nœud court ne doit pas être cherchée en dehors de la plante, comme le pensent Bouard et Guillon [3]. Elle est endogène et le froid ne saurait l'expliquer, puisque cet entre-nœud apparaît même dans les serres.

D'ailleurs comment supposer que tous les sarments, non seulement du même cep, mais aussi de la même variété de Vigne et dans la même région, quelle que soit l'exposition, arrivent au moment critique du développement du 10e entre-nœud, avec un tel ensemble qu'ils seraient affectés tous à la fois par le même jour froid et cela se reproduirait chaque année pour ces mêmes entre-nœuds, dans toutes les régions de France, de la Suisse, d'Israël, pour ne citer que les endroits où ces études ont été faites. Il n'est

pas question de nier que le froid puisse avoir une certaine influence sur l'allongement des sarments, mais il peut seulement augmenter une différence et un déséquilibre qui se seraient produits sans lui.

Il est vraisemblable que cette hétérogénéité s'estompera progressivement, mais aussi qu'elle était plus grande lorsque la partie néoformée était en train de croître; et ceci pose le problème de l'influence des modalités de l'embryogenèse sur la physiologie.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) P. Rivals, *Modalités de croissance des rameaux végétatifs et systèmes de floraison des arbres : application aux espèces fruitières* (Cours polycopié en instance de publication); P. Rivals et R. Assaf, *C. R. Acad. Agr.*, 12 juin 1963, p. 887-890.

(2) P. Rivals et R. Assaf, *C. R. Acad. Agr.*, 12 juin 1963, p. 890-897.

(3) J. M. Guillon, *Rev. Vitic.*, 22, 1904, p. 429-433; J. Bouard, Soc. Sc. Phys. et Natur. de Bordeaux, 20 février 1964.

(*École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse*
et *Laboratoire de Physiologie végétale*
de l'Institut Catholique de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Essai d'isolement d'un facteur de croissance à partir de l'acide ribonucléique de levure.* Note (*) de M. **Ariès Kovoor** et Mlle **Claudie Ruch**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide ribonucléique de levure contient un facteur de croissance présent en très faible quantité. Un essai d'isolement de ce facteur a fourni un produit 550 fois plus actif que le RNA lui-même.

L'acide ribonucléique (RNA) de levure, incorporé aux milieux de culture, est capable de stimuler fortement la croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro* [1]. On peut penser que ce produit joue le rôle d'une kinine dans la prolifération de ces tissus tumoraux.

Étant donné que l'activité se manifeste même après autoclavage, il est vraisemblable que le principe actif est un produit de dégradation de ce RNA. En vue d'isoler ce principe, nous avons effectué le fractionnement suivant :

Une solution de RNA de levure, d'origine commerciale [2], fut ajustée à pH 10,0, portée à 37°C pendant 2 h, puis dialysée plusieurs fois dans l'eau distillée. Une fraction active, se trouvant dans les dialysats réunis, fut séparée par une technique d'adsorption sur charbon désactivé suivie d'une élution par une solution de phénol [3], technique déjà employée pour l'isolement de facteurs de croissance de divers extraits d'origine naturelle [4]. La chromatographie de cette fraction sur couche mince de cellulose dans le solvant butanol-acide acétique-eau (120 : 30 : 50, v/v) indiqua la présence de différentes zones (A_1 à A_5), décelables en lumière ultraviolette de 254 mμ, pouvant correspondre à des produits dérivés du RNA. Ces zones furent éluées par l'acide chlorhydrique à 0.1 N, sauf la zone A_1 (renfermant les corps qui n'avaient pas migré pendant la chromatographie) qui fut éluée dans la soude à 0,1 N. Les différentes fractions obtenues, ainsi que les contenus du sac à dialyse (RNA-A) et du RNA non traité furent incorporées, avant l'autoclavage, à des milieux de culture afin d'éprouver leur influence sur la croissance de tissus de crown-gall de Scorsonère.

Les résultats de cette expérience, résumés dans la figure 1, nous permettent de constater que l'acide ribonucléique retenu dans le sac à dialyse n'est plus capable de stimuler la prolifération des tissus tandis que, parmi les fractions du dialysat séparées par chromatographie, certaines, surtout A_4 (R_f 0,6), manifestent une forte activité.

Pour purifier la fraction A_4, nous l'avons chromatographiée de nouveau et avons obtenu un produit dont les courbes d'absorption dans différentes conditions de pH sont représentées sur la figure 2. Afin de comparer son activité à celle du RNA à partir duquel il a été isolé, nous avons incorporé

le produit aux milieux destinés à la culture des tissus de crown-gall de Scorsonère. Les différentes concentrations furent établies en fonction des valeurs obtenues en calculant les densités optiques à 260 mμ du milieu renfermant soit le produit A_4, soit le RNA original. Les accroissements des tissus par rapport à celui des tissus cultivés sur milieu de base sont représentés sur la figure 3. Nous constatons que la stimulation provoquée lorsque la densité optique due à A_4 est de 0,026 peut être comparée à celle obtenue en présence de RNA à une densité optique de 2,5.

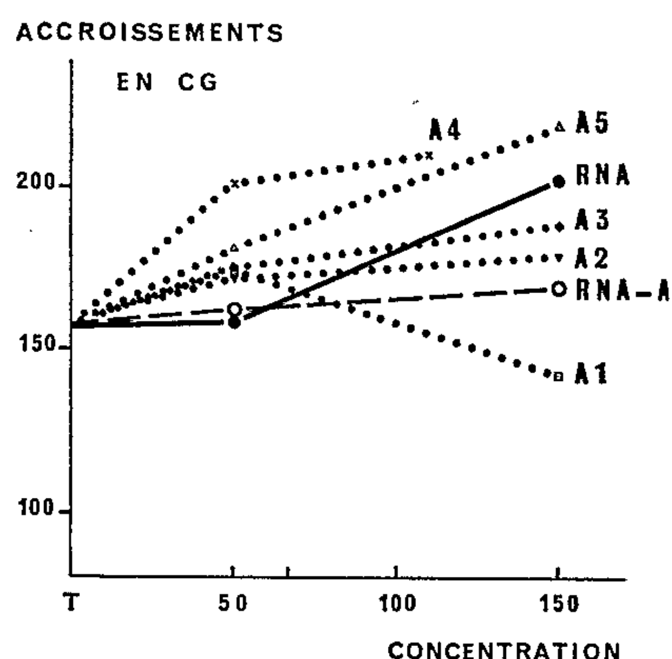


Fig. 1.

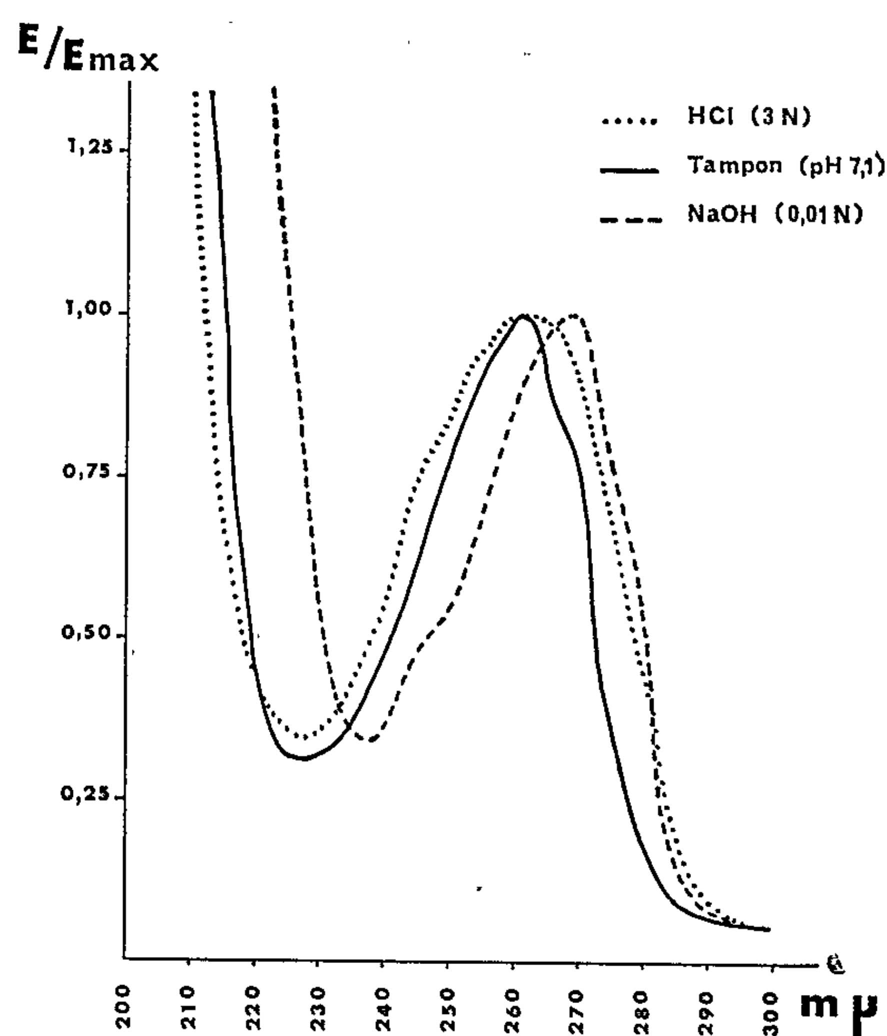


Fig. 2.

Fig. 1. — Croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère sous l'influence de différentes fractions isolées du RNA de levure.
RNA : RNA de levure original, non traité; RNA-A : contenu du sac à dialyse.
A_1 à A_5 : Éluats des zones de chromatogrammes sur couche mince de cellulose de la fraction du dialysat séparée par adsorption sur charbon désactivé. A_1 correspond au départ et A_5 est la zone la plus proche du front du solvant.
Les concentrations en abscisses sont indiquées en milligrammes par litre de milieu dans le cas du RNA original. On suppose que chacune des autres fractions est équivalente à la quantité de RNA original dont elle a été isolée.

Fig. 2. — Courbes d'absorption de la fraction A_4 en solution à différents pH. Les valeurs portées en ordonnées (E/E_{max}) sont calculées de telle façon que la densité optique maximale (E_{max}) de chaque courbe soit égale à 1.

Les caractéristiques d'absorption et de R_f suggèrent que la fraction A_4 renferme de l'adénine. L'adénine est une des quatre bases principales entrant dans la composition de l'acide ribonucléique; selon les estimations rapportées dans la littérature elle peut constituer de 23,2 à 25,6 % de l'ensemble des bases du RNA de levure ([5]). La fraction A_4 ne devrait donc,

après purification, posséder qu'une activité comparable à celle d'une quantité de RNA environ dix fois plus élevée. Or si nous attribuons l'extinction de l'adénine ($\varepsilon = 13.10^3$) à la fraction A_4, la densité optique de 0,026 obtenue pour le milieu renfermant cette fraction correspondrait à une teneur de 0,27 mg d'adénine par litre de milieu. Or l'échantillon de RNA que nous avons utilisé possède une densité optique de 2,5 à la concentration de 150 mg/l. On peut alors estimer, d'après les résultats résumés sur la figure 3, que l'activité du produit A_4 est équivalente à celle

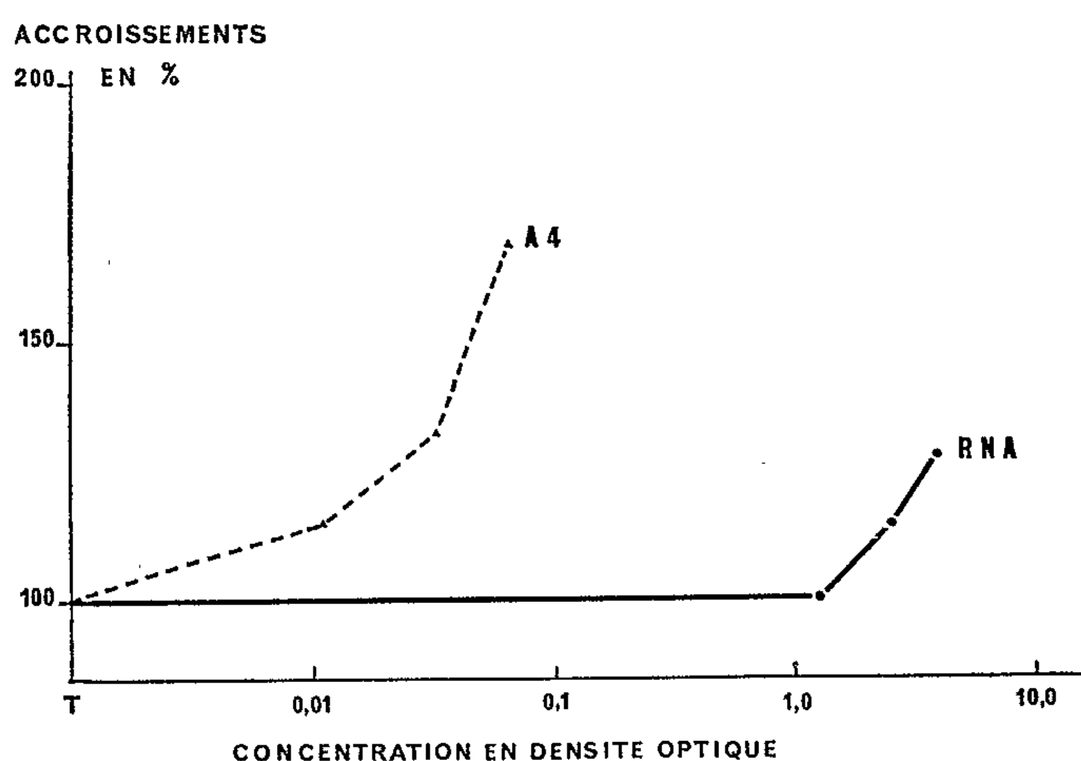


Fig. 3. — Action comparée de la fraction A_4 et du RNA original sur la croissance des tissus de crown-gall de Scorsonère.

En ordonnées, accroissement des tissus en pourcentage de celui obtenu sur milieu de base (T).

En abscisses, concentrations de chaque substance exprimées par les valeurs obtenues en calculant leur densité optique à 260 mμ dans le milieu.

d'environ 550 fois plus de RNA. En outre, le RNA retenu dans le sac à dialyse (RNA-A) ainsi que la fraction A_1, qui renferme le RNA de faible poids moléculaire pouvant traverser la membrane à dialyse, sont inactifs, bien qu'ils renferment une quantité appréciable d'adénine. Il nous est donc difficile d'expliquer la puissante activité excitoformatrice de la fraction A_4 par la seule présence d'adénine.

Le rapport de la concentration de RNA à la concentration de la fraction A_4 ayant la même activité biologique nous indique, par contre, que le facteur actif est présent dans le RNA en très faible quantité. Or, l'existence de traces (souvent moins de 1 %) de certaines bases puriques et pyrimidiques dans le RNA dit de transfert est maintenant bien établie [(6) à (10)]. Plusieurs de ces bases sont des dérivés de l'adénine. D'autre part, les méthodes d'extraction du RNA de levure généralement employées donnent des préparations qu'on désigne sous le nom de RNA soluble, et qui sont en réalité riches en RNA de transfert. On peut alors penser que le facteur de croissance présent dans le RNA de levure est un dérivé de l'adénine,

une des bases « mineures » qui proviennent du RNA de transfert; mais il est difficile d'expliquer son absence de la fraction RNA-A ou de la fraction A_1, car les moyens que nous avons employés ne permettent pas de séparer du RNA de telles bases dans leur totalité.

Le principe actif pourrait également être un oligonucléotide contenant l'adénine liée ou non, à un acide aminé. Le RNA que nous avons utilisé est en grande partie un RNA soluble, et par conséquent constitue un véritable réservoir d'aminoacyl RNA [11], c'est-à-dire du RNA de transfert portant des acides aminés destinés à la synthèse des protéines dans la cellule. Le traitement à pH 10,0 à 37°, que nous avons appliqué, est couramment employé pour débarrasser les acides aminés attachés à l'adénine terminale des aminoacyl RNA. Effectivement, les chromatogrammes du dialysat de RNA, révélés par la ninhydrine indiquent la présence de plusieurs acides aminés; mais au stade actuel de nos expériences nous ne pouvons pas préciser la relation existant entre ces acides aminés et l'activité de la fraction A_4.

Il y a enfin la possibilité que le facteur actif soit dérivé du RNA par un artéfact dû au fractionnement, tout comme la kinétine (6-furfurylamino-purine) isolée à partir de l'acide désoxyribonucléique autoclavé [12].

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) R. Bouriquet et A. Kovoor, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5391.
(2) Nutritional Biochemicals Corporation.
(3) A. Asatoor et C. E. Dalgliesh, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2291-2299.
(4) A. Kovoor, *Thèse*, Paris, 1964 (sous presse).
(5) A. N. Belozersky et A. S. Spirin, in *The Nucleic Acids*, 3, 1960, Academic Press, p. 147-185.
(6) J. W. Littlefield et D. B. Dunn, *Biochem. J.*, 70, 1958, p. 642-651.
(7) J. D. Smith et D. B. Dunn, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 294-301.
(8) R. W. Holley, J. Apgar, G. A. Everett, J. T. Madison, S. H. Merrill et A. Zamir, *Cold Spr. Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 117-121.
(9) G. L. Cantoni, H. Ishikura, H. H. Richards et K. Tanaka, *Cold Spr. Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 123-132.
(10) V. M. Ingram et J. A. Sjöquist, *Cold Spr. Harb. Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 133-138.
(11) M. B. Hoagland, in *The Nucleic Acids*, 3, 1960, Academic Press, p. 349-408.
(12) C. O. Miller, F. Skoog, F. S. Okumura, M. H. von Saltza et F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1375-1380.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire C. P. E. M., Faculté des Sciences*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'acide indolyl-β-acétique sur l'enracinement des boutures de* Vitis Berlandieri (*Planch.*). Note (*) de M. **Bernard Julliard**, présentée par M. Roger Gautheret.

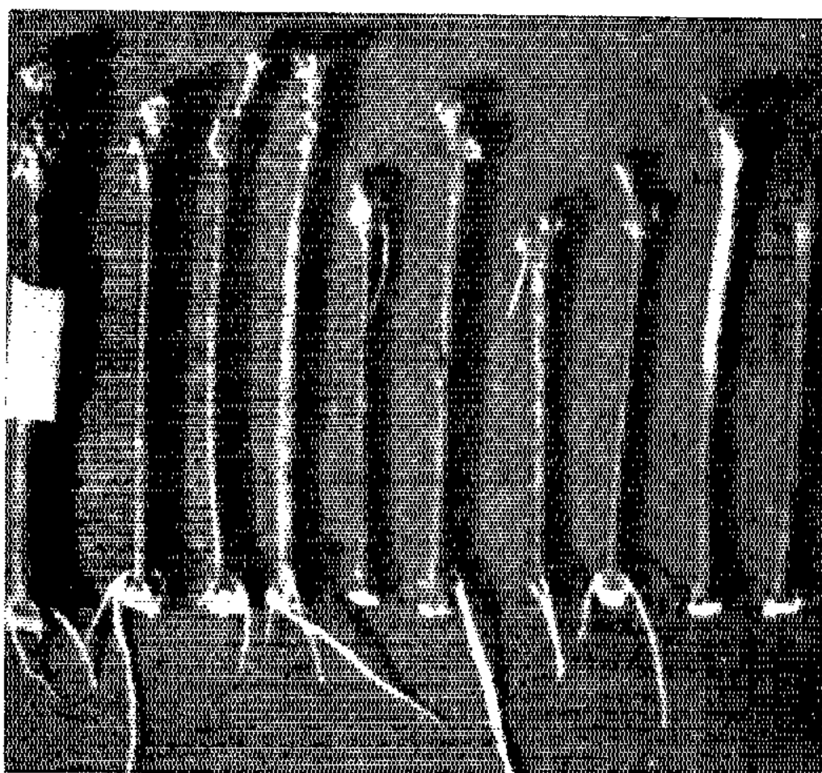
En l'absence d'auxine exogène, les boutures de *Vitis Berlandieri* forment des cals abondants à l'apex et à la base, mais pas de racines. Les applications basales d'auxine à différentes concentrations sont sans effet sur la rhizogenèse. Par contre, l'acide indolyl-β-acétique appliqué à l'apex provoque une rhizogenèse abondante à la base des boutures.

Vitis Berlandieri, qui, par ailleurs, a des qualités culturales remarquables, « s'enracine difficilement dans les conditions ordinaires. Il donne de 5 à 10 racinés pour 100 boutures quand le *Riparia* en donne au moins 90. Cette proportion est tout à fait insuffisante pour la pratique » ([1]). Par suite, les ampélographes sont unanimes pour reconnaître les aptitudes de cette espèce et déplorer ce grave défaut [([2]), ([3]), ([4])]. Les hybrides de *Vitis Berlandieri* ont hérité ces qualités et ce défaut à divers degrés. Pour Spiegel ([5]) et Tizio ([6]) cette inaptitude au bouturage serait due à la présence d'inhibiteurs. L'emploi de l'acide indolyl-β-acétique AIA, appliqué à la base des boutures, n'a donné à Bernon ([7]) des résultats positifs que si les boutures avaient subi au préalable une torsion du mérithalle inférieur qui provoquait des fissures longitudinales selon les rayons médullaires les plus gros. Considérant le fait que, dans le cas de boutures portant un bourgeon le stimulus migre de l'apex vers la base ([8]), il nous a paru intéressant de comparer des applications apicales avec des applications basales; d'autant plus que Went ([9]) a obtenu des phénomènes de rhizogenèse par des applications apicales à des concentrations beaucoup plus faibles que celles requises lors d'applications basales.

Ces essais ont été réalisés au cours de l'été, avec du matériel végétal récolté en hiver et conservé en chambre froide à 4°. Les boutures ont été éborgnées pour éviter le stimulus dû au bourgeon. Les traitements sont appliqués par trempage d'une durée de 24 h. La culture a lieu à 25°C et à l'obscurité et le contrôle est effectué au bout de 30 jours.

Les résultats du premier essai sont donnés au tableau I. On constate qu'en l'absence d'auxine exogène l'assise génératrice prolifère pour former des cals importants à l'apex et à la base des boutures, mais aucune racine ne se forme. L'auxine appliquée à la base n'induit qu'une rhizogenèse très réduite; le nombre moyen de racines par bouture ne dépassant pas 0,07 et le pourcentage de boutures racinées n'excédant pas 6 %, et cela pour une concentration optimale qui semble voisine de 3.10^{-4} (*voir* la photographie). L'apport d'auxine localisé à l'apex se traduit par une rhizogenèse importante, croissant avec la concentration d'auxine jusqu'à un optimum également voisin de 3.10^{-4}. A cette concentration on observe 43 % de boutures racinées.

L'acide gibbérellique intervenant dans la rhizogenèse des tissus de Topinambour cultivés *in vitro* (10) et dans celle des boutures de Vigne (11), nous avons réalisé un essai factoriel dans lequel nous avons fait intervenir également l'adénine et le mésoinositol (12). Tous les traitements ont été réalisés par trempage de la section apicale des boutures. Les résultats sont donnés au tableau II. L'action rhizogène de l'auxine apportée à l'apex est manifeste puisqu'à la concentration de $3{,}2.10^{-4}$ nous avons compté 1,91 racines par bouture et 61,8 % de boutures racinées. Ce résultat est d'autant plus remarquable que les boutures employées mesuraient moins de 10 cm et étaient de faible diamètre. L'acide gibbérellique employé à la seule dose de 10^{-7} a eu un effet inhibiteur. Le seuil d'activité de cette



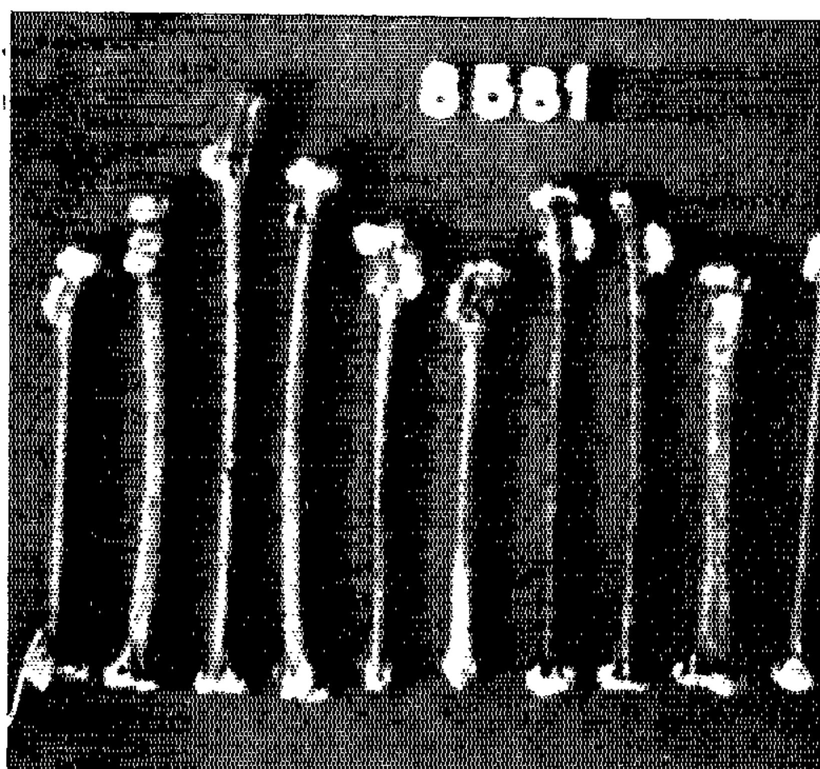


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Boutures racinées de *Vitis Berlandieri* à la suite d'un traitement apical d'AIA à la concentration de 3.10^{-4}.
Fig. 2. — Le même traitement appliqué à la base est pratiquement sans effet sur la rhizogenèse.

substance étant très faible, il est vraisemblable que la concentration employée était trop élevée pour cette espèce. Le mélange adénine-méso-inositol, a également eu un effet inhibiteur.

Dans un troisième essai factoriel nous avons comparé des applications apicales et basales d'auxine, de cystéine et du mélange adénine-méso-inositol. A la lecture du tableau III on constate à nouveau, que l'auxine appliquée à l'apex déclenche une rhizogenèse très active. Environ 13 % des racines apparaissent au lieu d'application mais la plupart se forment à la base des boutures. La cystéine et le mélange adénine-mésoinositol ont eu un effet inhibiteur. L'application basale d'auxine ne se traduit que par la néoformation d'un nombre très réduit de racines : 0,02 racine par bouture.

TABLEAU I.

Nombres moyens de racines et pourcentages de boutures racinées en fonction du lieu d'application et de la dose d'auxine (moyenne de 100 boutures).

	Doses d'acide indolyl-β-acétique à l'*apex*.				Doses d'acide indolyl-β-acétique à la *base*.			
	0.	1,5.10⁻⁴.	3.10⁻⁴.	4,5.10⁻⁴.	0.	1,5.10⁻⁴.	3.10⁻⁴.	4,5.10⁻⁴.
Apex	0	0,12	0,19	0,16	0	0	0	0
Base	0	0,69	1,60	1,41	0	0,06	0,07	0,02
Total 1 (*)	0	0,81	1,79	1,57	0	0,06	0,07	0,02
Total 2 (**)	0	3,52	4,16	3,65	0	1,50	1,17	1,00
Pourcentages de boutures racinées	0	23	43	43	0	4	6	2

(*) Total 1 : total moyen par bouture.
(**) Total 2 : total moyen par bouture racinée.

TABLEAU II.

*Nombres moyens de racines et pourcentages de boutures racinées en fonction des différents traitements tous appliqués à l'*apex *des boutures* (moyenne de 55 boutures).

	A. I. A. 1,6.10⁻⁴.				A. I. A. 3,2.10⁻⁴.			
Acide gibérellique	0.		1.10⁻⁷.		0.		1.10⁻⁷.	
Adénine	0.	1.10⁻⁴.	0.	1.10⁻⁴.	0.	1.10⁻⁴.	0.	1.10⁻⁴.
Mésoinositol	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.
Apex	0,13	0,20	0,02	0,04	0,25	0,17	0,14	0,08
Base	0,64	0,73	0,77	0,45	1,62	1,04	1,14	0,92
Total 1 (*)	0,77	0,93	0,79	0,49	1,91	1,21	1,29	1,00
Total 2 (**)	1,91	3,25	2,14	1,80	3,09	2,56	2,73	2,44
Pourcentages de boutures racinées	40	28,6	36,8	27,3	61,8	47,2	47,3	41

(*) Total 1 : total moyen par bouture.
(**) Total 2 : total moyen par bouture racinée.

TABLEAU III.

Nombres moyens de racines et pourcentages de boutures racinées (moyenne de 220 boutures).

	A. I. A. 3,2.10⁻⁴ à l'*apex*.				A. I. A. 3,2.10⁻⁴ à la *base*.			
Cystéine	0.		5.10⁻⁵.		0.		5.10⁻⁵.	
Adénine	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.
Mésoinositol	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.	0.	5.10⁻⁵.
Apex	0,21	0,18	0,18	0,14	0	0	0	0
Base	1,41	1,14	1,11	1,26	0,02	0,11	0,03	0,04
Total 1 (*)	1,62	1,31	1,29	1,40	0,02	0,11	0,03	0,04
Total 2 (**)	3,92	3,34	3,40	3,29	1,67	1,85	1,00	1,11
Pourcentages de boutures racinées	41,3	39,4	37,9	44,7	1,4	6	3,1	4,2

(*) Total 1 : total moyen par bouture.
(**) Total 2 : total moyen par bouture racinée.

Pour tenter d'interpréter ces faits, nous proposons l'hypothèse suivante. L'auxine, appliquée à la base, resterait bloquée à la base par suite du caractère très strict de la polarité de la circulation. Aucune rhizogenèse ne se manifeste parce que l'auxine ne saurait être le facteur spécifique de la rhizogenèse ([13]) et parce que la « mobilisation » de cette substance ne serait pas le fait du gradient de concentration auxinique. Lors d'une application apicale il se formerait un complexe : auxine-X (auxine-gibbérelline peut-être) qui migrerait selon la polarité et serait responsable de la différenciation de certaines cellules en méristème radiculaire. Chez les espèces qui forment des racines à la suite d'un traitement basal, la polarité de la circulation de l'auxine serait moins stricte. Il y aurait un premier transport, partiel au moins, de l'auxine vers l'apex qui se combinerait au facteur X. Ce complexe soumis au transport polaire, s'accumulerait à la base.

Remarquons que l'enracinement de boutures de brachyblastes de Pin maritime, a été obtenu par une application apicale d'acide naphtalène acétique ([14]).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) L. RAVAZ, *Porte-greffes et producteurs directs*, Paris, 1902.
(2) P. VIALA et V. VERMOREL, *Traité général de Viticulture*, Masson, Paris, 1910.
(3) J. BRANAS, G. BERNON et L. LEVADOUX, *Les porte-greffes en Viticulture*, Imprimerie Nationale, Paris, 1939.
(4) A. I. PEROLD, *A treatise on viticulture*, Mc Millan, Londres, 1927.
(5) P. SPIEGEL, *Bull. of the research council of Israël*, 4, n° 2, 1954, p. 176.
(6) R. TIZIO et coll., *Phyton*, 20, 1963, p. 1-12.
(7) G. BERNON, *Progrès agricole et viticole*, 127, 1947, p. 150-153.
(8) B. JULLIARD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3200.
(9) F. W. WENT, *Plant Physiology*, 13, n° 1, 1938, p. 55-81.
(10) G. SPANJERSBERG et R. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4121.
(11) B. JULLIARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5716.
(12) J. G. TORREY, *Physiol. Plant.*, Danem., 15, n° 1, 1962, p. 177-185.
(13) BOUILLENNE, *Ann. Biol.*, 26, 1950, p. 597.
(14) R. DAVID, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5964.

(*Station de Recherches viticoles et œnologiques de Colmar, I. N. R. A.*)

ZOOLOGIE. — *Données physiologiques sur l'intégration et la polarité dans les colonies de* Veretillum cynomorium *Pall.* (*Cnidaire*, Pennatulidæ). Note (*) de M. **Bernard Buisson**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Un certain nombre de travaux récents, tels que ceux de Horridge ([1]), Josephson ([2]) et Mackie ([3]), contribuent à la connaissance de la physiologie des Cnidaires coloniaux. Mais en ce qui concerne les *Pennatulidæ*, les données obtenues ont seulement trait à la régulation de la luminescence [Davenport et Nicol ([4])]. Or, chez ces Octocoralliaires, les *comportements intégrés* se manifestent dans des phénomènes bien plus variés, au cours desquels la colonie agit, ou réagit, comme une unité individualisée et cohérente où chacun des polypes est entraîné par un mécanisme collectif se communiquant de l'un à l'autre par l'intermédiaire du sarcosome.

Il en est ainsi pour les *rythmes naturels de contraction* et de turgescence au cours desquels l'ensemble des autozoïdes, d'abord rétractés dans un sarcosome réduit aux dimensions d'un ver de quelques centimètres, s'épanouit en une efflorescence de 25 à 30 cm, implantée ou non dans le substrat. D'une manière générale, la turgescence s'acquiert lentement comme un processus passif se déroulant lorsque l'éclairement diminue, tandis que la contraction, rapide et active, s'effectue aux premiers moments du jour ou pendant la matinée. Cependant, si ces alternances présentent bien une périodicité en rapport avec celle de l'éclairement journalier, comme nous l'avions déjà observé ([5]), des variations sensibles apparaissent. En effet, dans une population donnée, il existe des colonies, non toujours les mêmes, qui échappent à la rigidité de ce rythme. Leur asynchronisme se développe lorsque les Vérétilles sont éclairées pendant des durées prolongées, et se généralise même dans les élevages maintenus à l'obscurité. Il semble donc qu'au déterminisme exogène des rythmes naturels (qui lui doivent au moins leur périodicité) se superpose un facteur endogène.

C'est un facteur de nature semblable qui agit probablement lors du *péristaltisme* dont la colonie est le siège, même dans l'obscurité la plus complète. Ce phénomène va de pair avec les rythmes naturels, puisqu'il est plus fréquent sur des animaux contractés que sur ceux devenus turgescents. Cette liaison confirmerait la nature active de la contraction et se trouve expérimentalement soulignée par le fait qu'un stimulus électrique, inférieur à 5 V, déclenche une accélération des ondes péristaltiques, de même qu'il finira par provoquer une contraction brutale de toute la colonie : phénomène actif par excellence ([5]).

Ce péristaltisme révèle toute son importance lors de l'*implantation* de la colonie contractée qui enfouit son pédoncule puis redresse son rachis devenu turgescent. Les constrictions se déplacent alors vers le pôle distal du pédoncule dont l'extrémité pénètre ainsi plus facilement dans le substrat.

Les trains d'ondes permettent l'enfoncement progressif de la base de la Vérétille. On peut rapprocher ces processus des modalités d'enfouissement notées par Fraenkel ([6]) chez certains Lamellibranches. Mais on remarquera qu'ils exigent l'intégrité du pédoncule puisque l'ablation de l'extrémité de ce dernier rend l'implantation impossible. Si un déterminisme exogène intervient, il se mêle, comme dans le cas précédent, à un facteur interne dont le péristaltisme est encore ici la manifestation, peut-être provoquée par l'activité de quelques « pace-makers » [Passano ([7])].

De tels comportements expriment donc bien l'intégration physiologique de *Veretillum* lors de phénomènes moteurs et non plus seulement trophiques (sous la dépendance des canaux endodermiques ou du réticulum mésenchymateux). Mais, en outre, ils semblent mettre en évidence une *polarité* réservant au pédoncule une place privilégiée.

A cet égard, les expériences de régénération sont révélatrices. Dans des fragments de colonie, la survie dépendant d'abord de la présence des polypes, on doit signaler que les processus régénérateurs qui ont lieu ensuite sont essentiellement orientés vers la constitution d'un pédoncule. A la suite d'une section transversale séparant la colonie en deux parties, le fragment inférieur (comportant le pied) cicatrise sa plaie tandis que la moitié supérieure régénère un nouveau pédoncule. Par ailleurs, en opérant sur des fragments plus ou moins longs de rachis dont le sommet et le pied ont été tranchés, les surfaces de section peuvent se fermer simplement [Tuzet et Paris ([8])] ou bien donner naissance à un pédoncule. La plupart du temps, l'individu régénéré possède un nouveau pied du côté de l'ancien, tandis que l'autre pôle cicatrise sans néoformation. L'intégration irait de pair avec un *gradient de régénération* dont l'orientation hiérarchique dépendrait de la présence du pédoncule.

En conclusion, les colonies de *Veretillum cynomorium* font preuve d'une individualité cohérente et intégrée où les polypes, le sarcosome et son pédoncule auraient des fonctions définies à signification communautaire. Le système nerveux, que nous avons récemment décrit comme intramésogléen ([9]), joue un rôle capital dans la coordination motrice à laquelle participe probablement aussi, dans de nombreux cas, la musculature épithéliale collective.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) *Phil. Trans. Roy. Soc. of London*, séries B, n° 675, 240, 1957, p. 495-529.
([2]) *J. Exp. Biol.*, 38, 1961, p. 559-577.
([3]) *Discovery rep.*, Cambridge, 30, 1960, p. 301-408.
([4]) *Proc. Roy. Soc.*, B, 144, 1956, p. 480-496.
([5]) *C. R. Soc. Biol.*, 14, n° 3, 1963, p. 616-618.
([6]) *Traité de Zoologie* (Grassé), 5, fasc. II, 1960, p. 2046-2047.
([7]) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, 1963, p. 306-313.
([8]) *Vie et Milieu*, 14, n° 2, 1963, p. 292-298.
([9]) *Comptes rendus*, 259, 1964 (à paraître).

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, de Lyon* et *Laboratoire Arago, Faculté des Sciences de Paris, Banyuls-sur-Mer, Pyrénées-Orientales.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le volume mort respiratoire au cours des accélérations transverses.* Note (*) de MM. **Charles Jacquemin**, **Jean Demange**, **Jean Timbal** et **Pierre Varène**, présentée par M. Léon Binet.

Le volume mort anatomique a été mesuré par méthode graphique à partir de l'analyse instantanée par spectromètre de masse des gaz expirés. Les résultats confirment l'absence d'obstruction bronchique au cours des accélérations transverses. On note au contraire un accroissement de ce volume mort.

Les accélérations transverses (forces d'inertie subies par le sujet dans le sens poitrine-dos) ne semblent pas réaliser une compression des voies respiratoires comparable à celle observée au cours de la respiration sous pression négative ([1]). La mesure du volume mort anatomique constitue une méthode susceptible de contrôler ce phénomène.

Méthodes. — Quatre sujets placés en décubitus dorsal dans la nacelle de la centrifugeuse humaine du laboratoire de Médecine aérospatiale du Centre d'Essais en Vol ont subi une série d'accélérations allant de 2 à 7 G pendant des durées de 20 à 60 s.

La mesure de l'espace mort anatomique a été effectuée selon une méthode graphique dérivée de celle de W. S. Fowler ([2]) à partir de l'enregistrement simultané :

— du volume respiratoire mesuré par intégration électronique du débit ventilé obtenu à l'aide d'un pneumotachographe à toile métallique;

— de la concentration en CO_2 des gaz expirés mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse ([3]). La cellule d'analyse est placée dans l'axe de la centrifugeuse. L'échantillon gazeux est transféré à l'analyseur par une canalisation à basse pression ($<$ 2 mm de mercure) fonctionnant comme une ligne retard.

Après amplification, l'ensemble des signaux est transmis par contacts tournants à un système d'enregistrement galvanométrique situé en un point fixe.

Résultats. — Seuls sont comparées dans cette Note les valeurs du volume mort anatomique mesuré à 1 et 5 G au cours de plateaux d'accélérations de 60 s.

Valeurs du volume mort anatomique (en millilitres B. T. P. S.) des quatre sujets d'abord au repos (1 G) *et soumis à une accélération transverse de* 5 G *d'une durée de* 60 s.

Chaque série de valeurs est représentée par le nombre de mesures (n) leur moyenne $\bar{x}$ et les valeurs externes (m — M).

Sujets...	A.			B.			C.			D.		
	n.	$\bar{x}$.	(m — M).	n.	$\bar{x}$.	(m — M).	n.	$\bar{x}$.	(m — M).	n.	$\bar{x}$.	(m — M).
1 G......	8	134	(126-140)	5	147	(140-154)	10	142	(128-157)	9	97	(84-112)
5 G......	14	169	(147-132)	11	186	(186-196)	18	169	(157-185)	17	117	(98-135)

Le tableau permet de montrer que le volume mort anatomique croît avec l'accélération transverse. Ce fait est confirmé par l'ensemble des mesures effectuées dans des conditions différentes (niveau des accélérations, durée, profil de montée, etc.). L'utilisation d'un modèle mécanique respiratoire permet au contraire de vérifier la constance de son volume mort. La variation observée semble donc relever d'un mécanisme physiologique.

Discussion. — Si l'on excepte l'influence de la ligne retard sur le temps de réponse (90 % de la mesure en 200 ms au lieu de 60 pour une ligne de 1 m) des expériences préliminaires ont montré que les accélérations ne perturbent pas les caractéristiques du spectromètre de masse utilisé (stabilité et linéarité en particulier). L'utilisation d'un modèle mécanique montre que la méthode graphique de mesure demeure valable dans ces conditions compte étant tenu, pour chaque cycle ventilé, du retard introduit par la ligne.

L'hypothèse d'une bronchodilatation dans les zones pulmonaires dorsales hyperémiées ([4]) peut-être soulevée. Ce phénomène pourrait être comparé à celui obtenu par Severinghaus et coll. ([5]) qui ont modifié la distribution sanguine pulmonaire à l'aide d'un blocage unilatéral d'une artère pulmonaire.

Conclusions. — Les accélérations transverses entraînent chez l'homme un accroissement du volume mort anatomique mesuré par la méthode graphique de Fowler à l'aide d'un spectromètre de masse.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) P. Varène et Ch. Jacquemin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 36.
([2]) J. Colin et P. Varène, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2103-2106.
([3]) Spectromètre de Masse C. S. F. S. M 100 R.
([4]) S. H. Steiner et G. G. E. Mueller, *J. Appl. Physiol.*, 16, 1961, p. 1801-1086.
([5]) J. W. Severinghaus, E. W. Swenson, T. N. Finley, M. T. Lategola et J. Williams, *J. Appl. Physiol.*, 16, 1959, p. 53-60.

(*Laboratoire de Médecine aérospatiale, Centre d'essais en vol, Brétigny-sur-Orge, Seine-et-Oise.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sur quelques propriétés réactogènes du motif du signal acoustique de défense territoriale du Rouge-gorge* (Erithacus rubecula). Note (*) de M. **Jean-Claude Brémond**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le signal acoustique de défense territoriale d'*Erithacus rubecula*, bien qu'apparemment très diversifié, peut se réduire à une suite d'alternances entre deux types de motifs. Toutes les structures particulières à chacun de ces deux types ne sont pas également importantes pour conférer au signal sa signification.

Dans des travaux antérieurs [(1), (2)] il a été montré que la valeur réactogène du signal acoustique territorial du Rouge-gorge mâle (*Erithacus rubecula*), mûr, en période de reproduction, était supportée dans chaque chant par des *alternances* entre deux types de motifs. Les motifs bas étant contenus dans la bande de fréquence 1,5-4 kHz, et les motifs hauts dans la bande 4-9 kHz. Le pouvoir réactogène de ces chants est-il dû à cette seule règle d'alternance? Les motifs de chaque type ont-ils une structure propre?

L'analyse de 257 chants choisis au hasard, comprenant de trois à sept motifs et émis par neuf individus, originaires du centre de la France et de l'Allemagne du Sud, permet de dégager les nouvelles règles de syntaxe suivantes :

a. 63 % (163/257) des chants comportent un nombre maximal d'alternances. C'est pour ce type d'organisation que se rencontre le mode de toutes les distributions relatives à la fréquence d'emploi des diverses possibilités de syntaxe.

b. 91 % (253/257) des chants se terminent par un motif de type bas. Cette disposition semble être importante car, parmi les chants construits selon la règle *a*, ceux débutant par un motif haut et comportant un nombre impair de motifs ne peuvent se terminer par un motif bas que si la fin du chant comporte deux motifs bas consécutifs. C'est le cas de 65 % (62/95) d'entre eux. Un phénomène analogue se rencontre parmi les chants comportant un nombre pair de motifs et débutant par un motif bas (29 % : 20/68).

c. 65 % des chants (168/257) commencent par un motif de type haut alors que 35 % (89/257) débutent par un motif de type bas.

Pour vérifier expérimentalement la valeur réactogène des trois règles qui viennent d'être énoncées, toutes les fréquences d'une séquence naturelle de chants ont été inversées au moyen d'un modulateur en anneau. Cette inversion a été faite par rapport à une valeur centrale qui a été choisie telle qu'elle corresponde à la zone de séparation entre motifs hauts et motifs bas. Ainsi les motifs de type bas sont *transférés* dans la gamme de fréquence des motifs hauts et inversement. Cette transformation modifie

le sens des alternances mais n'affecte pas leur nombre. La règle *a* est donc respectée. Les règles *b* et *c* relatives aux gammes de fréquences contenant les premiers et derniers motifs ne sont pas respectées.

Lors de 15 expériences, la diffusion d'un tel signal provoqua douze fois (80 % des cas) la réaction de défense de la part du Rouge-gorge qui occupait le territoire où avait été placé le haut-parleur.

Ce résultat confirme les données expérimentales obtenues antérieurement : le chant pour avoir une signification doit être construit avec un nombre maximal d'alternances entre motifs hauts et motifs bas. Le sens de ces alternances est sans importance. Les autres règles syntaxiques *b* et *c* n'affectent pas la signification du chant. Ce type d'expérience prouve également que les motifs hauts et bas n'ont pas de structures propres puisque ces dernières sont *permutables*.

L'interchangeabilité des motifs de même type ainsi que les possibilités de permutation entre ces deux types de motifs, prouvent que le signal de défense territoriale de cette espèce est très simple malgré sa complexité physique apparente. Il consiste en l'emploi d'éléments de deux types. Parmi toutes les possibilités combinatoires d'un tel système, très peu d'entre elles sont effectivement utilisées par l'oiseau. Ce phénomène restreint le nombre des informations transmissibles mais assure au signal une plus grande efficacité.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J.-C. Brémond, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2072.

(2) R.-G. Busnel et J.-C. Brémond, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2236.

(*Laboratoire de Physiologie agricole, I. N. R. A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Influence de la température sur la courbe évolutive d'un processus d'inhibition.* Note (*) de MM. **Jean-Edouard Desmedt, Vittorio La Grutta** et Mme **Claudine Lambert**, transmise par M. Frédéric Bremer.

Les axones efférents olivocochléaires ont été stimulés chez le Chat anesthésié, avant, pendant et après une phase d'hypothermie expérimentale. Le refroidissement à 32-33°C ne modifie guère l'importance de l'effet inhibiteur maximal mais il ralentit considérablement et de façon réversible la dissipation du phénomène. Un coefficient de température Q_{10} de 2,3 à 2,5 ressort des constatations expérimentales. La cinétique de cette inhibition postsynaptique est donc gouvernée par des processus de nature chimique.

Il n'existe guère de données se rapportant aux modifications éventuelles de la cinétique des transmissions synaptiques centrales chez le Mammifère en hypothermie expérimentale. Nous avons abordé ce problème chez le Chat en utilisant comme préparation la synapse inhibitrice formée au niveau de l'organe de Corti par les fibres nerveuses efférentes olivocochléaires [(1) (2) (3)]. Ce dispositif anatomique dont on commence à bien connaître la microstructure [(4) (5) (6)] se prête remarquablement à l'analyse expérimentale de l'inhibition postsynaptique [(3) (7)]. L'inhibition olivocochléaire se différencie des inhibitions segmentaires spinales par son caractère itératif et sa durée prolongée. La dépression de la réponse acoustique au son est le plus marqué juste après la fin de la faradisation du faisceau et elle s'atténue progressivement quand on augmente l'intervalle entre l'activation centrifuge et le clic sonore testant. Nous avons déjà montré que cette dissipation obéit en première approximation à une loi exponentielle de la forme $Y = Y_0 \exp\text{-}x/a$ (Y, effet inhibiteur pour l'intervalle x; Y_0, effet inhibiteur pour $x = 0$; a, constante de temps) et que la constante de temps exponentielle a est de l'ordre de 150-300 ms (3).

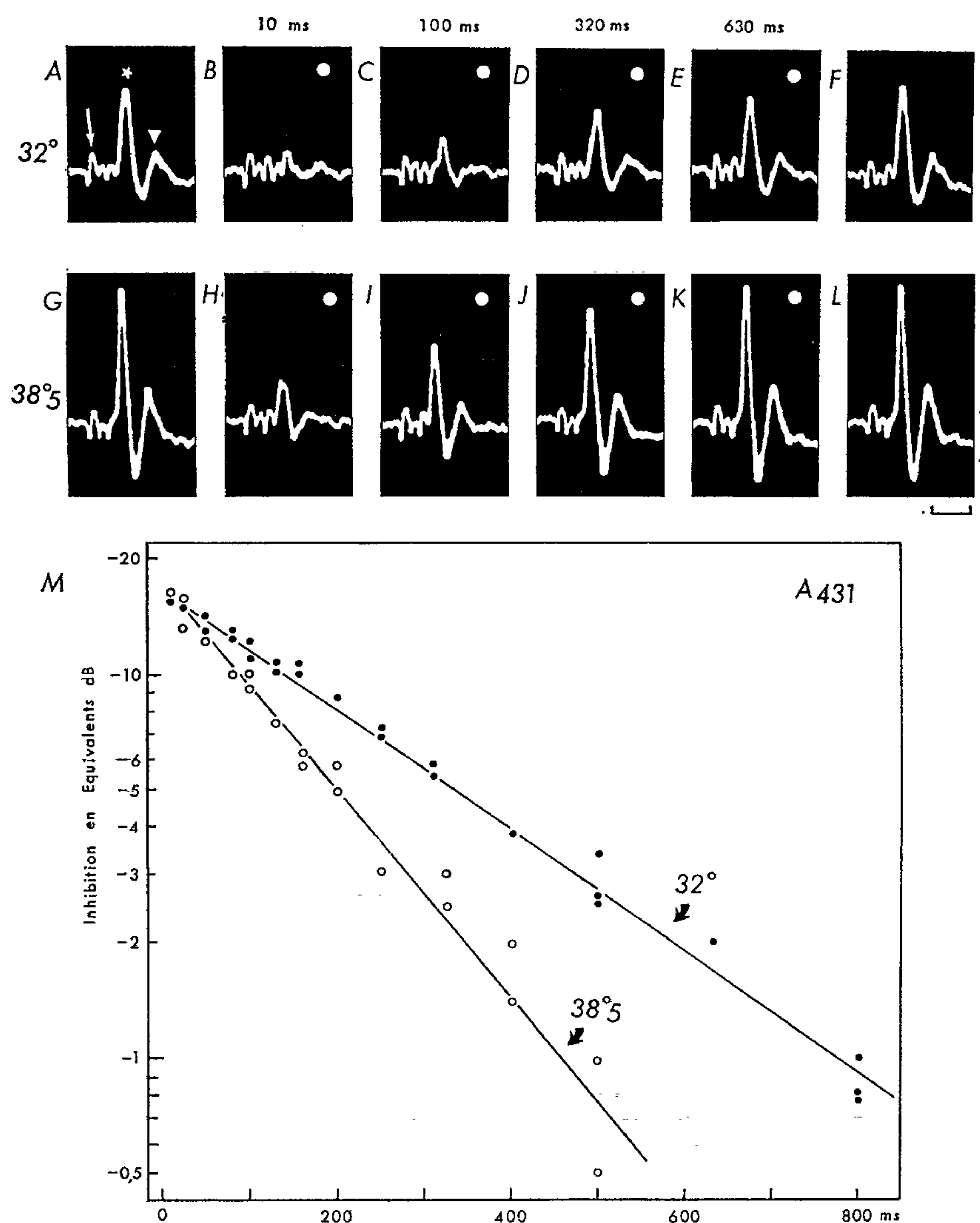
Dans le présent travail, nous avons repris l'analyse de ces paramètres sur le Chat à température rectale normale de 38,5 à 40°C, puis au cours d'une phase d'hypothermie obtenue par l'application sur le corps de sacs d'eau glacée, et enfin après le réchauffement de l'animal. Nous avons renoncé à mesurer directement la température des structures nerveuses intrapétreuses pour éviter de traumatiser ces organites fragiles, mais il y a tout lieu de supposer que celle-ci suit de très près la température du sang circulant. Dans l'oscillogramme de la figure 1, A, on reconnaît la composante microphonique initiale (flèche) traduisant l'activité de transducteur mécanoélectrique des cellules ciliées de l'organe de Corti, suivie des pointes N_1 (étoile) et N_2 (triangle) qui représentent essentiellement la décharge synchrone des potentiels d'action du nerf acoustique. Si l'on compare ce tracé A obtenu au cours de l'hypothermie au tracé G enregistré après réchauffement, on constate que la latence et le voltage de la compo-

sante microphonique n'ont pas changé, alors que les composantes neurales sont retardées, ralenties et déprimées par le froid. L'intervalle entre le début du potentiel microphonique et le début de la pointe N_1 augmente de 1,10 à 1,35 ms soit de 23 % pour un abaissement de 6,5°C de la température rectale. On observe également un allongement d'environ 20 % de la latence de la pointe N_2 et de la durée de la pointe N_1. Le voltage de la pointe N_1 diminue concomitamment de 30 à 40 %. Toutes ces modifications des composantes neurales sont réversibles dans une expérience bien conduite (*voir* figure). Nos observations confirment ainsi les constatations effectuées antérieurement pour une gamme plus étendue de refroidissements chez le Hamster ([8]) et chez le Cobaye ([9]).

C'est à dessein que nous n'avons pas abaissé la température centrale en dessous de 31°C car des essais préliminaires ont montré que le phénomène inhibiteur, plus fragile, s'altère irréversiblement dans ce cas. Pour une hypothermie à 32 ou 33°C, l'inhibition de la réponse neurale à un clic survenant 10 ms après la faradisation du faisceau n'est pas sensiblement modifiée (B, H) si l'on tient compte des modifications concomitantes de la réponse au clic non conditionné (A, G). L'effet inhibiteur évalué en « équivalents-décibels » par la méthode de zéro dont nous avons montré l'intérêt correspond à une atténuation de — 16 dB de l'énergie sonore en B et de — 17 dB en H. Une différence importante apparaît entre les deux séries lorsque le clic testant survient avec des retards croissants après la faradisation conditionnante. A 32°C, un effet inhibiteur tout à fait net est encore observé pour l'intervalle considérable de 630 ms, en E. A 38,5°C la réponse conditionnée (K) ne se distingue pas des réponses témoins (G, L) pour cet intervalle. Un effet est constaté cependant pour l'intervalle de 320 ms, en J. Le ralentissement par le froid de la dissipation de l'inhibition ressort bien du graphique M. Une échelle semi-logarithmique a été utilisée pour faciliter l'évaluation de la constante de temps exponentielle *a*. Celle-ci correspond à la pente de la droite selon laquelle s'ordonnent de façon satisfaisante les points expérimentaux exprimant l'effet inhibiteur en équivalents-décibels. Dans cette expérience représentative, la constante *a* est trouvée égale à 630 ms pour la série effectuée à 32°C. Après réchauffement, elle diminue à 360 ms c'est-à-dire à une valeur proche de celle obtenue avant refroidissement. La gamme des températures étudiées est trop restreinte pour permettre de vérifier si la loi d'Arrhenius est applicable. Quoi qu'il en soit le coefficient de température Q_{10} pour 10°C qu'on peut calculer sur la base de nos résultats s'établit à 2,3 à 2,5.

Outre le phénomène majeur de blocage inhibiteur des messages acoustiques, l'activation du faisceau olivocochléaire produit, comme on sait, une potentiation paradoxale du potentiel microphonique des cellules sensorielles. Cette potentiation, visible dans les tracés illustrés ne dépasse guère 2 à 3 équiv-dB. La dissipation de cet effet potentiateur est également ralentie par le froid (*voir* tracé E) et son coefficient de température est

du même ordre de grandeur que celui noté plus haut. L'évolution parallèle de la cinétique de la potentiation microphonique et de l'inhibition neurale au cours de l'hypothermie apporte un argument nouveau en faveur de



Chat anesthésié par l'α-chloralose et paralysé par le flaxédil. A-L, oscillogrammes cathodiques de réponses électriques évoquées par un clic sonore d'énergie identique et dérivées au niveau de la membrane de la fenêtre ronde. Pour tous les enregistrements marqués d'un point blanc au coin droit supérieur, le clic a été précédé d'une faradisation maximale du faisceau olivocochléaire croisé. L'intervalle entre la fin de cette faradisation et le clic est de 10 ms en B et H, de 100 ms en C et I, de 320 ms en D et J et de 630 ms en E et K.

Les tracés de A à F ont été obtenus au cours de la phase d'hypothermie expérimentale, avec une température rectale à 32°C. Les tracés G à L ont été enregistrés après le réchauffement de l'animal à 38,5°C. La série obtenue avant l'hypothermie n'a pas été illustrée pour ne pas surcharger la figure.

M, graphique correspondant à la même expérience. En abscisse, intervalle exprimé en millisecondes entre la fin de la faradisation olivocochléaire et le clic testant. En ordonnée, effet inhibiteur sur la pointe N_1 exprimé en équivalents décibels. Explications dans le texte.

l'hypothèse que ces deux effets sont produits simultanément par la libération d'un même médiateur neurochimique agissant à la fois sur la cellule ciliée et sur le dendrite afférent ([7]).

Plusieurs arguments et notamment l'action antagoniste de la strychnine ([7]) suggèrent que ce médiateur est similaire à celui des inhibitions postsynaptiques spinales et qu'il produit un effet de court-circuit hyperpolarisant au niveau des éléments postsynaptiques. La durée d'action singulièrement lente de l'inhibition olivocochléaire, 20 à 50 fois plus lente, implique un mode de réaction particulier du médiateur inhibiteur avec les chémorécepteurs postsynaptiques ([3]) et sans doute aussi l'absence d'un mécanisme enzymatique de destruction rapide du médiateur libéré. Nos résultats mettant en évidence un coefficient de température compris entre 2 et 3 suggèrent que la cinétique de l'inhibition olivocochléaire est gouvernée par des processus chimiques sur la nature desquels il est permis de spéculer ([10]).

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) G. L. Rasmussen, *J. Comp. Neurol.*, 84, 1946, p. 141-219.
([2]) R. Galambos, *J. Neurophysiol.*, 19, 1956, p. 424-437.
([3]) J. E. Desmedt, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 34, n° 9, 1962, p. 1478-1496.
([4]) H. Engström et J. Wersäll, *Intern. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 535.
([5]) C. A. Smith et G. L. Rasmussen, *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol. Saint-Louis*, 72, n° 2, 1963, p. 489-507.
([6]) H. H. Spoendlin et R. R. Gacek, *Ann. Otol. Rhinol. Laryngol. Saint-Louis*, 72, n° 3, 1963, p. 660-687.
([7]) J. E. Desmedt et P. Monaco, *Nature*, 192, n° 4809, 1961, p. 1263-1265.
([8]) L. Kahana, W. A. Rosenblith et R. Galambos, *J. Physiol.* 163, n° 2, 1950, p. 213-223.
([9]) C. Fernandez, H. Singh et H. Perlman, *Acta Oto-laryngol. Stockholm*, 49, n° 3, 1958, p. 189-205.

([10]) Ce travail a bénéficié de subsides accordés par l'Office of Aerospace Research, Contract AF-EOAR 64-43, United States Air Force, par les National Institutes of Health, Grant NB 02482, United States Public Health Service et par le Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective.

(Laboratoire de Pathologie générale du Système Nerveux, Université de Bruxelles, 115, boulevard de Waterloo, Bruxelles 1.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du mécanisme d'action des androgènes sur l'érythropoïèse* (¹). Note (*) de M. **Jean-Pierre Naets** et Mlle **Marie Wittek**, présentée par M. Robert Courrier.

De nombreuses études cliniques font état de l'effet bénéfique des androgènes sur l'anémie de malades atteints d'affections hématologiques diverses, mais peu de travaux ont été consacrés à l'étude du mode d'action de ces substances sur l'érythropoïèse. Les divers mécanismes théoriques permettant d'expliquer l'action stimulante des androgènes sur l'érythropoïèse sont les suivants :

1° Stimulation de la production d'érythropoïétine;

2° « Potentialisation » de l'action de l'érythropoïétine (différenciation d'un plus grand nombre de cellules souches en érythroblastes pour une même quantité d'érythropoïétine disponible);

3° Différenciation des cellules souches en érythroblastes;

4° Accroissement de la synthèse de l'hémoglobine par les cellules déjà différenciées.

Afin de préciser lequel de ces mécanismes est en cause, nous avons étudié l'action des androgènes sur la Souris normale ou polycythémique. L'érythropoïèse est active chez les premières alors que la mœlle est mise au repos chez les polycythémiques. L'utilisation des animaux à moelle quiescente permet d'étudier l'effet de divers stimulus sur la différenciation des cellules souches en érythroblastes. Nous avons utilisé, par groupe expérimental, six femelles de souches TO pesant de 20 à 25 g. La polycythémie était réalisée, soit par hypoxie (trois semaines à une pression de 340 mm de mercure), soit par transfusion (2×1 ml de sang, hématocrite 75 %). L'érythropoïèse a été appréciée par la mesure de l'incorporation du Fe 59 dans les hématies, les souris polycythémiques étant injectées dans une veine de la queue (0,5 μc Fe 59) 8 jours après la deuxième transfusion ou arrêt de l'hypoxie, l'incorporation étant mesurée à la 72e heure. Chez la Souris non polycythémique, l'incorporation était mesurée 20 h après l'injection intraveineuse du fer radioactif. Le propionate de testostérone, en solution huileuse, a été injecté par voie sous-cutanée, 6, 4 et 2 jours avant l'injection du Fe 59. Certaines expériences ont été répétées avec des stéroïdes anabolisants : phénylpropionate de nandrolone (Durabolin) et œnanthate de méthylandrosténolone (Primobolan).

Dans une première expérience, nous avons administré des doses croissantes de testostérone à des femelles normales. La réponse érythropoïétique a été proportionnelle à la quantité d'hormone injectée, malgré les fortes doses administrées (*fig.* 1). Une réponse identique a été observée après administration de stéroïdes anabolisants.

Un deuxième groupe d'expériences est consacré à l'étude comparée de doses croissantes de testostérone sur l'érythropoïèse de la Souris rendue polycythémique par transfusion (souris P. T.) ou par hypoxie (souris P. H.). La réponse érythropoïétique de la souris P. H. est nette : on observe un seuil suivi d'une réponse semi-logarithmique et d'un plateau (*fig.* 2). Par contre, une injection unique de testostérone, 50 h avant l'injection de Fe 59, est inefficace. D'autre part, les androgènes ne stimulent pas l'érythropoïèse de la souris P. T.

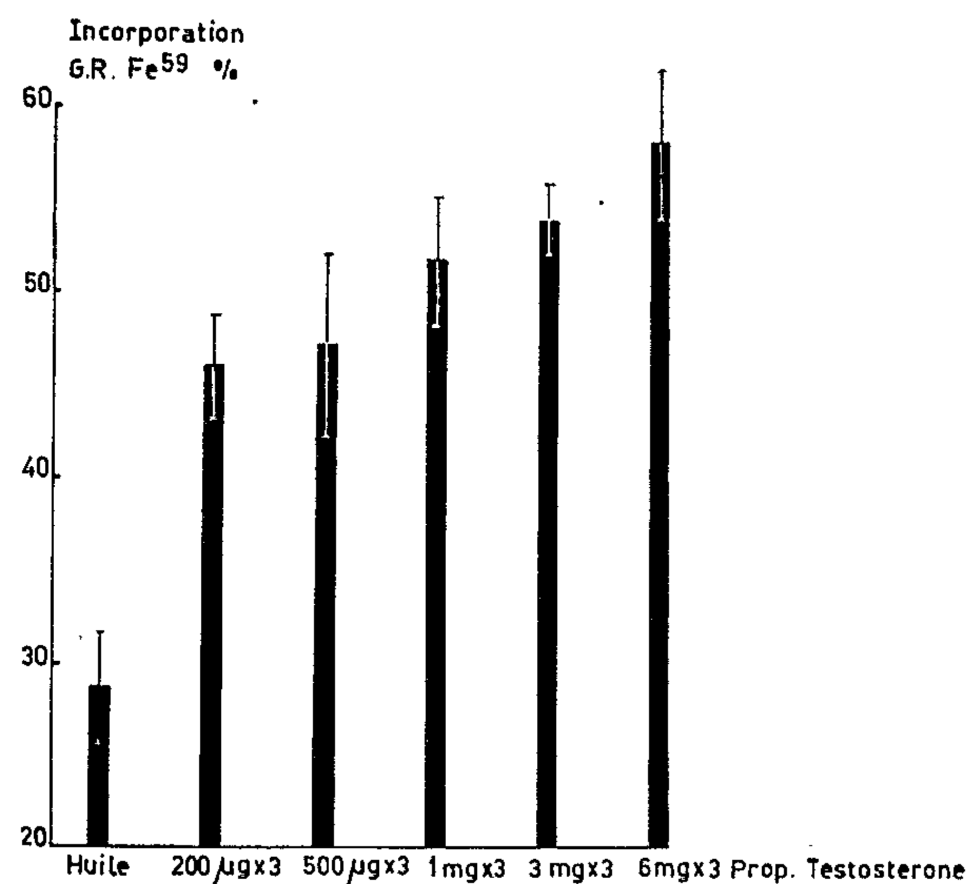


Fig. 1. — Effet de doses croissantes de propionate de testostérone sur l'érythropoïèse de souris femelles normales. Incorporation dans les hématies, mesurée 20 h après injection de Fe 59 ± l'erreur type de la moyenne.

L'absence de réponse des souris transfusées ainsi que l'absence de stimulation de la souris P. H. après une seule injection de testostérone, 50 h avant l'administration de fer radioactif, indiquent que les androgènes n'agissent pas sur l'érythropoïèse en induisant la différenciation des cellules souches en érythroblastes comme le fait l'érythropoïétine, ni en stimulant la production d'érythropoïétine. La différence de comportement des

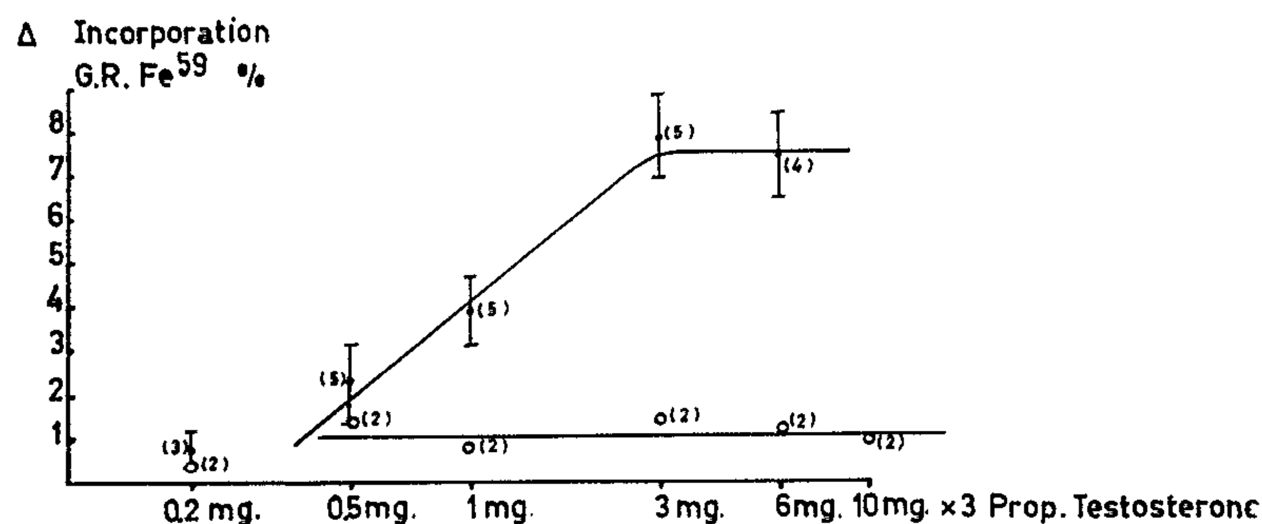


Fig. 2. — Effets comparés du propionate de testostérone sur l'érythropoïèse de souris polycythémiques par hypoxie (.) et par transfusion (°). Entre parenthèses, le nombre d'expériences. La ligne verticale indique l'erreur type de la moyenne.

souris P. H. et P. T. pourrait s'expliquer par le fait que la moelle des souris P. H. est encore modérément active, alors que l'érythropoïèse des souris P. T. est nulle au moment de l'administration des androgènes.

Nous avons ensuite étudié l'influence des androgènes sur l'amplitude de la réponse érythropoïétique des souris P. H. à une stimulation hypoxique de courte durée. Des souris P. H. ayant reçu des doses croissantes de testostérone au cours de la semaine suivant la sortie du caisson, ont été soumises pendant 4 h à une stimulation hypoxique (340 mm de mercure)

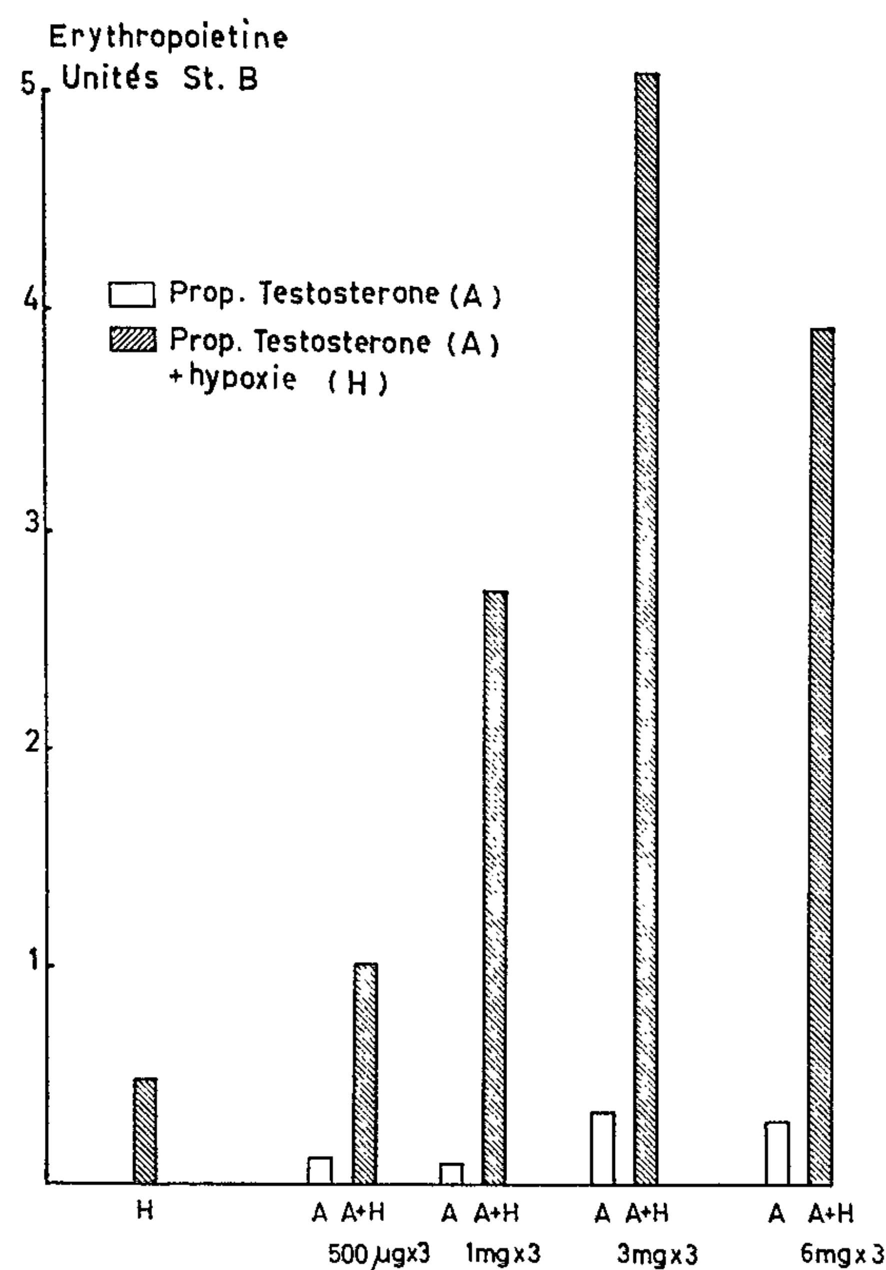


Fig. 3. — Effet de doses croissantes de propionate de testostérone sur la réponse de souris polycythémiques à l'hypoxie (340 mm de mercure). Les résultats sont exprimés en unités Standard B.

et injectées de Fe 59, 48 h plus tard. L'incorporation de Fe 59 mesurée à la 72e heure a été exprimée en unités standard B ([2]) par référence à une courbe d'étalonnage. La réponse érythropoïétique au stimulus hypoxique s'est révélée proportionnelle aux doses d'androgènes administrées (*fig.* 3). Elle est nettement supérieure à la réponse équivalente au simple effet additif de l'action séparée de l'hypoxie et des androgènes. Ces résultats suggèrent deux hypothèses : ou bien la production endogène d'érythropoïétine s'est accrue sous l'effet de la testostérone, ou bien les androgènes agissent en potentialisant l'action de l'érythropoïétine endogène produite au cours de l'hypoxie. En vue de préciser le mécanisme en jeu, nous avons répété l'expérience précédente en substituant à l'hypoxie, l'administration

d'une dose unique (1,25 u. St. B) d'érythropoïétine de mouton (Armour). Cette fois encore, l'effet de la stimulation érythropoïétique est nettement amplifiée par les androgènes proportionnellement à la dose administrée. C'est ainsi qu'une dose de 1,25 u. d'érythropoïétine donne chez l'animal préalablement injecté de testostérone (3×6 mg) une réponse supérieure à celle qu'on obtiendrait par l'injection de 6 u. chez l'animal non traité.

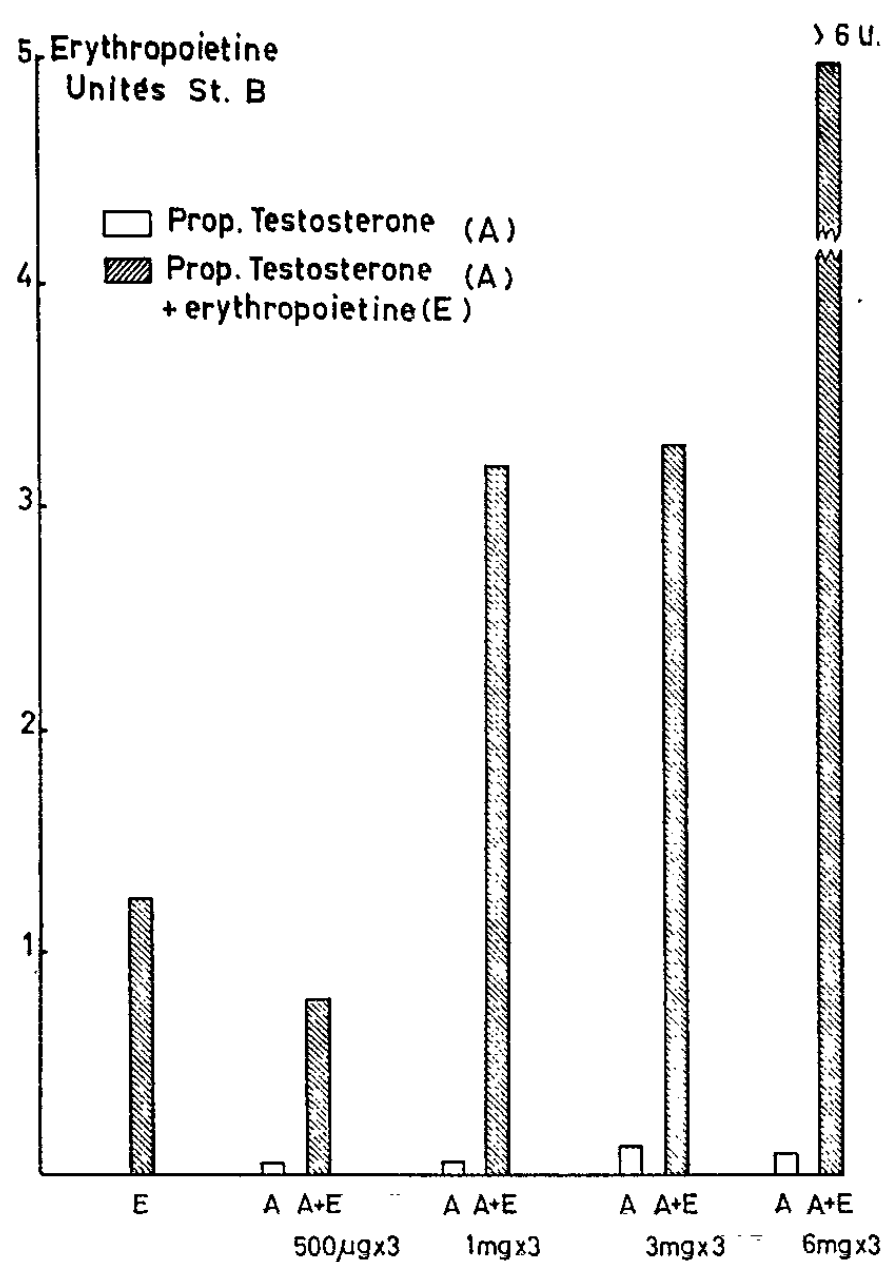


Fig. 4. — Effet du propionate de testostérone seul ou associé à une dose unique d'érythropoïétine, sur l'érythropoïèse de la souris polycythémique.

Par conséquent, l'effet des androgènes n'est pas imputable à un accroissement de la production d'érythropoïétine endogène.

En conclusion, ces résultats montrent que les androgènes agissent, soit en potentialisant l'action de l'érythropoïétine sur les cellules souches, soit en influençant une étape de l'érythropoïèse postérieure à la différenciation cellulaire. Dans les deux hypothèses, la présence d'érythropoïétine serait indispensable.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) Ce travail a été effectué sous contrat Euratom U. L. B., Pise, n° 063-4 BIAC.

(2) L'érythropoïétine Standard B provient du Department of biological standards, Medical Research Council, Londres.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale et Laboratoire de Biologie clinique, Université Libre de Bruxelles et Fondation Médicale Reine Élisabeth, Bruxelles, Belgique.*)

BIOLOGIE. — *Modifications de la fécondité et de la descendance chez* Locusta migratoria migratorioides (*R. et F.*) *phase solitaire, après implantation de nombreux corps allates.* Note (*) de MM. **Frédéric O. Albrecht** et **Pierre Cassier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'implantation massive de trente corps allates dans des reproductrices solitaires du Criquet migrateur africain provoque une augmentation du nombre d'œufs par oothèque et une diminution du poids moyen des larves nouveau-nées. L'implantation de six corps allates entraîne l'apparition du phénomène inverse dû à une involution des corps allates de l'animal receveur.

Dans une Note précédente ([8]), il est montré que la fécondité du Criquet migrateur et les caractères physiologiques da sa descendance dépendent du taux de l'hémolymphe en hormone juvénile. En effet, la fécondité des reproductrices *groupées* augmente après des implantations à faible dose mais répétées de corps allates; à la génération suivante, le poids des nouveau-nées diminue en même temps qu'augmente le nombre de leurs ovarioles. Ces modifications représentent un rapprochement vers le type solitaire [([2]), ([3]), ([4])]. C'est sans doute la forte concentration de l'hémolymphe en hormone juvénile provoquée par la vie en isolement [([5]), ([9]), ([10]), ([11]) et ([12])] qui induit la fertilité élevée du solitaire et les caractéristiques de sa descendance.

Les effets d'une implantation massive de corps allates surnuméraires sur les reproductrices *isolées* font l'objet de la présente Note.

Matériel et techniques. — Ces expériences portent sur 23 reproductrices de la souche *solitaire* de *Locusta migratoria migratorioides* (20e génération d'isolement) : les conditions d'élevage ont été décrites par ailleurs [([3]), ([7])]. Elles sont réparties en trois lots :

Premier lot : Huit reproductrices, recevant chacune quinze paires de corps allates prélevés sur des images grégaires mâles.

Deuxième lot : Sept reproductrices recevant chacune trois paires de corps allates de même provenance.

Troisième lot : Huit reproductrices « témoin » recevant chacune des fragments de muscles.

Dans tous les cas, l'implantation se fait après le dépot d'une première oothèque. Ces expériences assurent un double contrôle puisqu'elles permettent de comparer d'une part les trois lots entre eux et d'autre part, à l'intérieur de chaque lot, la première oothèque à celles déposées après l'opération.

Muscles et corps allates sont introduits au niveau des muscles mandibulaires grâce à une ouverture médiane pratiquée dans le vertex. Cette ouverture est ensuite obturée à l'aide d'une plaque de mica collée avec un mélange à parties égales de vaseline et de paraffine : cette plaque permet de suivre par transparence l'évolution des transplants.

Résultats expérimentaux. — Les valeurs présentées dans le tableau I sont les moyennes des mesures effectuées sur l'ensemble des reproductrices de chaque lot.

Tableau I

		Poids moyen des larves à la naissance (mg).		Nombre d'œufs par oothèque.	
Premier lot : (30 corps allates).	Oothèque 1	13,90	13,90	74,6	74,6
	» 2	12,13	12,57 (−9,6 %)	82,5	83,9 (+12,5 %)
	» 3	12,71		84,0	
	» 4	12,82		84,5	
	» 5	12,90		85,4	
Deuxième lot : (6 corps allates).	Oothèque 1	13,65	13,65	79,1	79,1
	» 2	13,80	13,70	73,8	73,8
	» 3	13.42		76,1	
	» 4	13,57		73,4	
	» 5	13,92		72,0	
	» 6	13,82		73,6	
	» 7	-		73,3	
Troisième lot : (muscles).	Oothèque 1	13,76	13,76	80,2	80,25
	» 2	13,31	13,62	78,3	80,75
	» 3	13,81		81,6	
	» 4	13,17		81,5	
	» 5	14,21		81,5	

1. Les implantations de muscles sont sans effet sur la fécondité des femelles solitaires et sur les caractéristiques de leur descendance.

2. L'implantation massive de trente corps allates, en élevant considérablement le taux sanguin en hormone juvénile, provoque un accroissement de 12,5 % du nombre des œufs par oothèque et une diminution de 9,6 % du poids moyen des larves à la naissance. Ces résultats, en tous points comparables à ceux obtenus avec les femelles *grégaires* [8], sont d'autant plus remarquables que le vieillissement parental s'accompagne normalement d'une réduction du nombre des œufs par oothèque et d'une augmentation des poids à la naissance [3].

3. L'implantation de six corps allates donne des résultats contraires aux précédents puisqu'elle entraîne une diminution brutale du nombre des œufs par oothèque et semble être sans effet sur le poids des larves nouveau-nées. Ce résultat s'explique par la faible activité synthétique des glandes implantées et par l'existence d'un mécanisme de régulation qui entraîne, sous l'effet d'un taux hormonal momentanément élevé, la mise au repos des corps allates de l'animal receveur [7]. De ce fait, le niveau hormonal est rapidement inférieur à la normale, d'où une réduction de la fécondité. Le mécanisme de régulation par involution n'apparaît pas chez les reproductrices du premier lot car il est masqué par l'implantation massive des trente corps allates.

Nous constatons à nouveau que la fécondité des femelles de *Locusta* et les caractéristiques de leur descendance dépendent du taux de l'hémolymphe en hormone juvénile, donc de la phase qui conditionne l'activité des corps allates.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) F. O. ALBRECHT, *Colloque C. N. R. S.*, n° 114, 1962, 8 pages.
([2]) F. O. ALBRECHT et M. VERDIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 203.
([3]) F. O. ALBRECHT, M. VERDIER et R. E. BLACKITH, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 92, 1958, p. 349.
([4]) F. O. ALBRECHT, M. VERDIER et R. E. BLACKITH, *Nature*, 184, 1959, p. 103.
([5]) D. B. CARLISLE et P. E. ELLIS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1059.
([6]) P. CASSIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 723.
([7]) P. CASSIER, *Insectes sociaux*, 11, n° 2, 1964, p. 131.
([8]) P. CASSIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2706.
([9]) L. JOLY, *Thèse*, Strasbourg, 1960, 103 pages.
([10]) P. JOLY, *Colloque C. N. R. S.*, n° 114, 1962, p. 77.
([11]) B. NICKERSON, *Nature*, Londres, 174, 1954, p. 357.
([12]) G. B. STAAL, *Thèse*, Wageningen, 1961, 124 pages.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'innervation sur la régénération de la queue du têtard de Crapaud accoucheur* (Alytes obstetricans *Laur.*). Note (*) de Mlle **Anne-Marie Malabre**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le pouvoir de régénération de la queue du têtard d'Alyte est en relation avec la quantité d'innervation provenant de la moelle épinière et des lignes latérales.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence du système nerveux et en particulier de la moelle épinière dans la régénération de la queue des larves de Batraciens.

Chez les Anoures, Morgan et Davis (1), Wintrebert (2), Avel (3), semblent attribuer à la moelle épinière un rôle mineur.

Au contraire, Kamrin et Singer (4), Kiortsis et Droin (5) sur les Urodèles, et Roguski (6) chez les Reptiles démontrent l'importance du système nerveux dans la régénération de la queue. Cette influence d'après Singer (7), tient plus à la quantité qu'à la qualité de l'innervation présente.

Nous avons recherché à démontrer, indépendamment de la moelle épinière, l'influence d'autres innervations, en particulier celle des lignes latérales dans la régénération de la queue chez un Anoure.

Les animaux utilisés sont des larves du Crapaud accoucheur *Alytes obstetricans*, choisies au stade IV 7 (8), donc éloignées de la métamorphose. Dans tous les cas, les animaux soumis à l'expérimentation et les témoins ont la queue sectionnée à mi-longueur entre l'anus et l'extrémité caudale.

Nous avons réalisé trois types d'expériences :

1. Ablation de la moelle épinière seule sur une longueur de 3 mm proximalement à la section de la queue.

2. Ablation d'une seule ou des deux lignes latérales sur toute leur longueur à partir de la région post-orbitaire.

3. Ablation simultanée de la moelle et des lignes latérales.

Les animaux opérés sont toujours comparés à leurs témoins, les uns et les autres étant soumis aux mêmes conditions de température et de nourriture.

Résultats expérimentaux. — 1. *Ablation de la moelle épinière seule chez* 15 *animaux.* — La cicatrisation est équivalente chez les témoins et les animaux opérés. Dans la suite pour ceux-ci, nous constatons un retard de 4 jours dans le début de la régénération qui reste plus lente tout au long du processus. A la fin de l'observation alors que le témoin a reconstitué sa queue sur une longueur de 16 mm correspondant à la partie supprimée, l'animal opéré présente un régénérat de 8 mm.

L'histologie révèle, dans le cas où la moelle épinière ne manifeste aucune activité, que la corde régénère faiblement et que son diamètre est le quart de la corde du témoin. Dans le cas où la moelle régénère sur une faible longueur, le diamètre de la corde est alors la moitié du diamètre de la corde du témoin.

A la suite de cette première série de résultats, nous constatons que l'ablation de la moelle épinière inhibe partiellement la régénération et affecte la taille des régénérats.

2. *Ablation des lignes latérales seules chez 15 animaux.* — Après ablation d'une seule ligne latérale et après une phase de cicatrisation rapide, la régénération commence avec 3 jours de retard. Au 27e jour, le régénérat atteint une longueur maximale de 7 mm, soit la moitié du régénérat témoin.

L'ablation des deux lignes latérales retarde de 5 jours la régénération et affecte la croissance et la taille du régénérat. Celui-ci au 17e jour a 3 mm chez l'animal opéré contre 7 mm chez le témoin; au 27e jour, les mesures sont respectivement de 5 mm contre 13 mm. Nous n'avons pas observé sur coupes de différences histologiques notoires.

L'élimination d'une partie de l'innervation sensitive représentée dans le cas présent par les lignes latérales, affecte la régénération en provoquant un retard dans le début des processus et en limitant la croissance des régénérats.

3. *Évolution simultanée du 8e au 25e jour, des régénérats obtenus après ablation des lignes latérales et de la moelle épinière.* — Chez 6 opérés sur 20, la corde a régénéré en plusieurs parties sans pour autant dépasser la longueur observée dans les autres cas décrits ci-après.

Un témoin au 8e jour présente un petit régénérat conique de 1 mm. L'étude histologique révèle que sous l'épithélium cicatrisé, la zone périphérique de la corde prolifère en constituant deux lèvres. Celles-ci en se rejoignant délimitent une cavité. Les cellules distales de la moelle épinière montrent des figures de division. A la même époque, le moignon de l'animal opéré est cicatrisé mais ne présente aucun régénérat.

Au 12e jour, le régénérat témoin est long de 2 mm. Sur les coupes sagittales nous observons que les cellules de la corde les plus proches du moignon s'hypertrophient puis se vacuolisent. C'est grâce à ce phénomène que se produit l'épaississement de la corde. La moelle régénère normalement.

L'animal opéré pendant ce même temps régénère sur une longueur de 0,5 mm, et l'observation histologique montre que la moelle ne manifeste aucune activité et que l'extrémité de la corde se ferme par glissement des cellules périphériques.

Au 25e jour le régénérat du témoin est de 7 mm, celui de l'animal opéré étant de 3 mm. Chez ce dernier, la moelle épinière ne manifeste aucune activité et la corde régénère sur une longueur de 1,2 mm et un diamètre de 130 μ. Chez le témoin les mesures sont respectivement de 3,2 mm et de 220 μ.

Conclusions. — Nous avons supprimé progressivement de plus en plus d'innervation et corrélativement la taille et la qualité des régénérats ont été affectuées. Nous rejoignons les conclusions de Singer [7].

Dans la queue du têtard d'Alyte, un vrai blastème ne se forme pas. Chaque tissu reproduit le même tissu et selon l'expression de Barfurth « le semblable dérive du semblable ». Les tissus régénèrent par simple

croissance des tissus préexistants après dédifférenciation préalable plus ou moins accentuée. D'autre part, la privation d'innervation influe sur le début des phénomènes de régénération. En effet, nous constatons des retards de plus en plus importants en fonction de la quantité des fibres nerveuses éliminées. Cette observation corrobore celle de Bodemer [9] : le système nerveux dans la régénération, agirait sur les processus de dédifférenciation qui constituent la phase initiale de la régénération.

Si le système nerveux, comme nous venons de le voir, a une importance très marquée sur la régénération de la queue du têtard d'Alyte, celle-ci n'a pas été complètement inhibée. Nous pensons qu'une faible innervation autonome locale non précisée, a pu agir dans ce sens. Ainsi comme le fait remarquer Mc Callion [10], de très fines et nombreuses fibres innervent la peau : cette faible innervation serait suffisante pour provoquer, avec retard, une régénération réduite.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) MORGAN et DAVIS, *Arch. f. Entwick. mech.*, 15, 1903, p. 314-318.
(2) P. WINTREBERT, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 131.
(3) M. AVEL, *C. R. Soc. Biol.*, 109, 1932, p. 417.
(4) R. KAMRIN et M. SINGER, *J. Exp. Zool.*, 128, 1955, p. 611-621.
(5) KIORTSIS et DROIN, *Arch. Sc.*, 2, 1958, fasc. 2.
(6) H. ROGUSKI, *Folia Biologica*, 5, 1957, p. 249-266.
(7) M. SINGER, *Quart. Rev. Biol.*, 27, 1954, p. 159.
(8) R. CAMBAR et S. MARTIN, *Act. Soc. Linn. Bordeaux*, 98, 1959.
(9) BODEMER, *J. Morph.*, 107, 1960, p. 47-55.
(10) D. J. MC CALLION, *Canad. J. Res.*, Sec. D, 26, 1948, p. 82-92.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

GÉNÉTIQUE. — *Analyse caryotypique de* Macaca mulatta. Note (*) de M. **René Baylet** et Mme **Hélène Grattepanche**, présentée par M. Jacques Trefouël.

La garniture chromosomique des cellules de *Macaca mulatta* est de 42 chromosomes. Il n'existe, dans ce genre, aucun autosome acrocentrique. On observe un chromosome à constriction secondaire constante.

L'étude chrosomique des Primates de la famille des *Cercopithecidæ* commencée par l'analyse caryotypique de *Papio* est ici poursuivie sur *Macaca mulatta*, singe asiatique communément appelé Rhésus.

Les chromosomes sont obtenus après culture des cellules diploïdes somatiques, par une technique précédemment décrite qui associe :

— un prétraitement à la colchicine;

— une dispersion en solution hypotonique hyaluronidase;

— une coloration par le bleu de toluidine.

Résultats : — L'analyse détaillée de neuf métaphases de *Macaca* mâle et de huit métaphases de femelle a montré l'existence de 42 chromosomes dont deux chromosomes sexuels dimorphes chez le mâle.

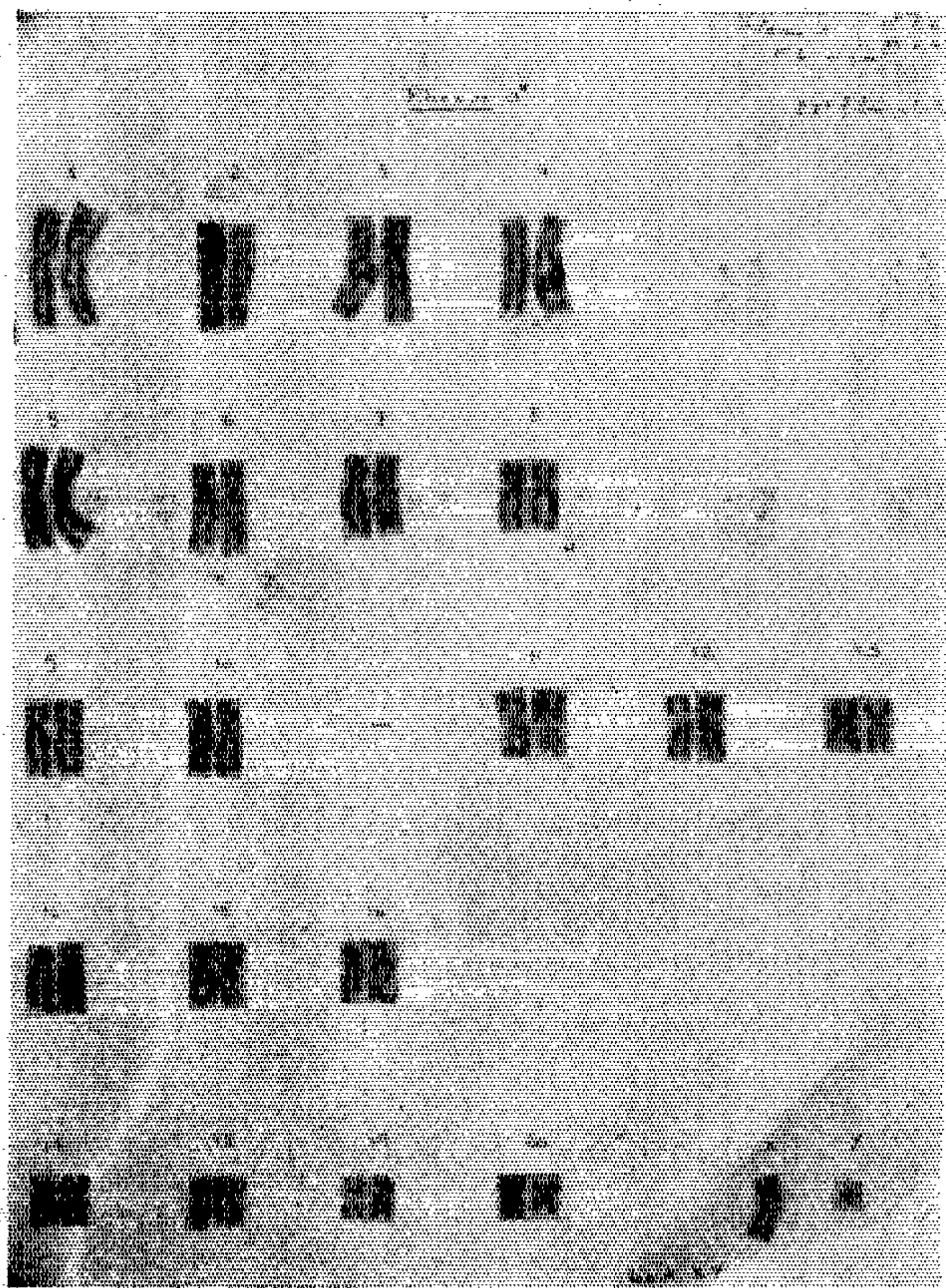


Fig. 1.

Le classement des paires chromosomiques a été fait suivant l'ordre décroissant de taille et pour chaque paire a été précisé l'emplacement du centromère.

— Le groupe 1 à 7 comprend des chromosomes de grande taille à centromère médian ou submédian.

— Dans le groupe 8 à 13 on classe les chromosomes de taille moyenne à centromère submédian (8-9-10) ou médian (11-12-13).

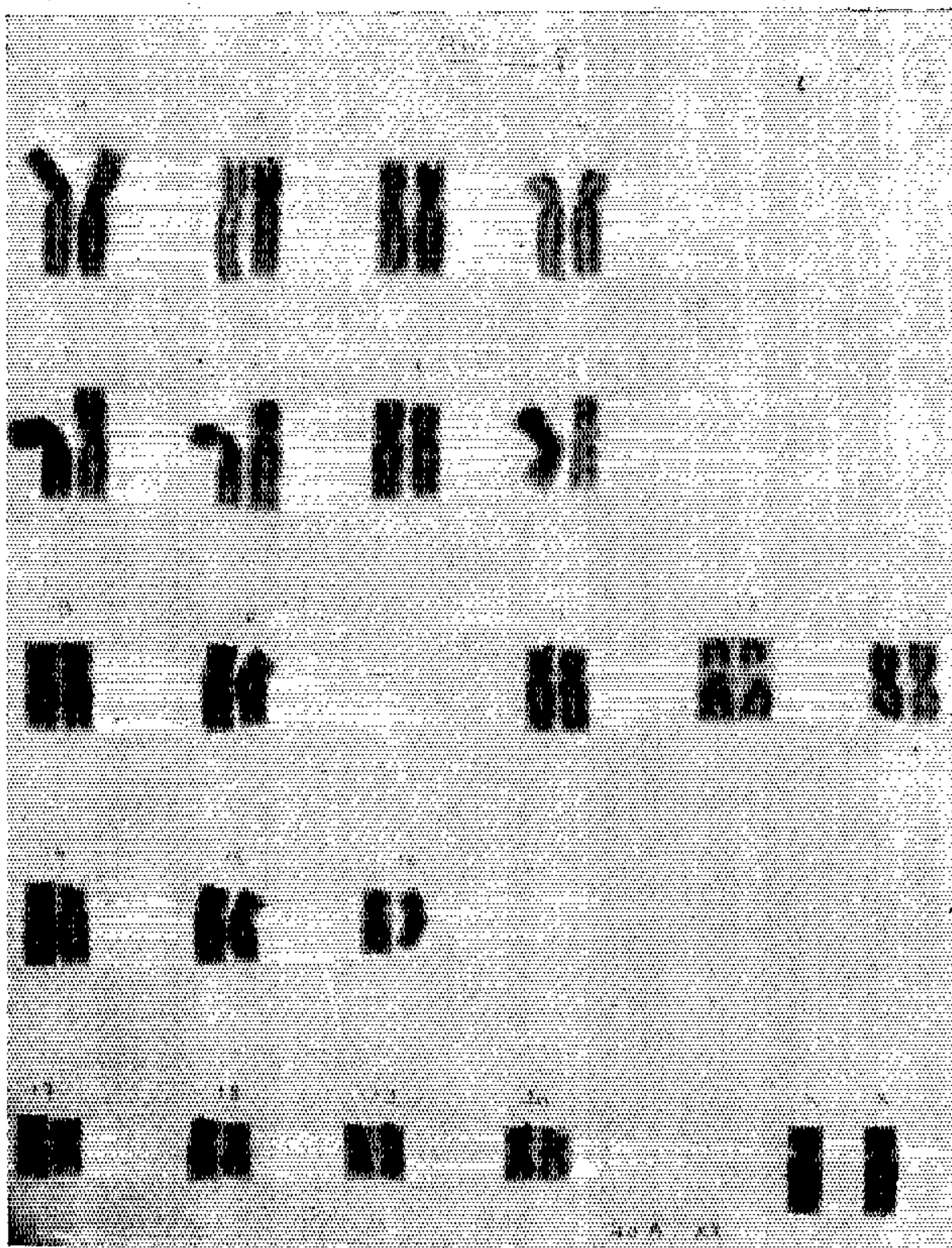


Fig. 2.

L'autosome 12 est facilement reconnaissable en raison d'une constriction secondaire située au-dessus du centromère.

Le gonosome X appartient à ce groupe.

— Groupe 14-16, chromosomes de taille moyenne à centromère subterminal.

— Groupe 17-20, chromosomes de petite taille à centromère médian.

Le gonosome Y est de très petite taille et a un centromère acrocentrique.

Discussion. — Quelques études ont précisé le nombre et la morphologie des chromosomes du singe Rhésus. T. S. Painter en 1924 avait donné un

Macaca mulatta : Classement.

$2n = 42$.

Groupe I.

1	Médian
2	Submédian
3	»
4	»
5	Médian
6	Submédian
7	»

Groupe II.

8	Submédian
9	»
10	»
11	Médian
12	» ajouré
13	»

Groupe III.

14	Subterminal
15	»
16	»

Groupe IV.

17	Médian
18	»
19	»
20	»

Groupe V.

Y	Acrocentrique

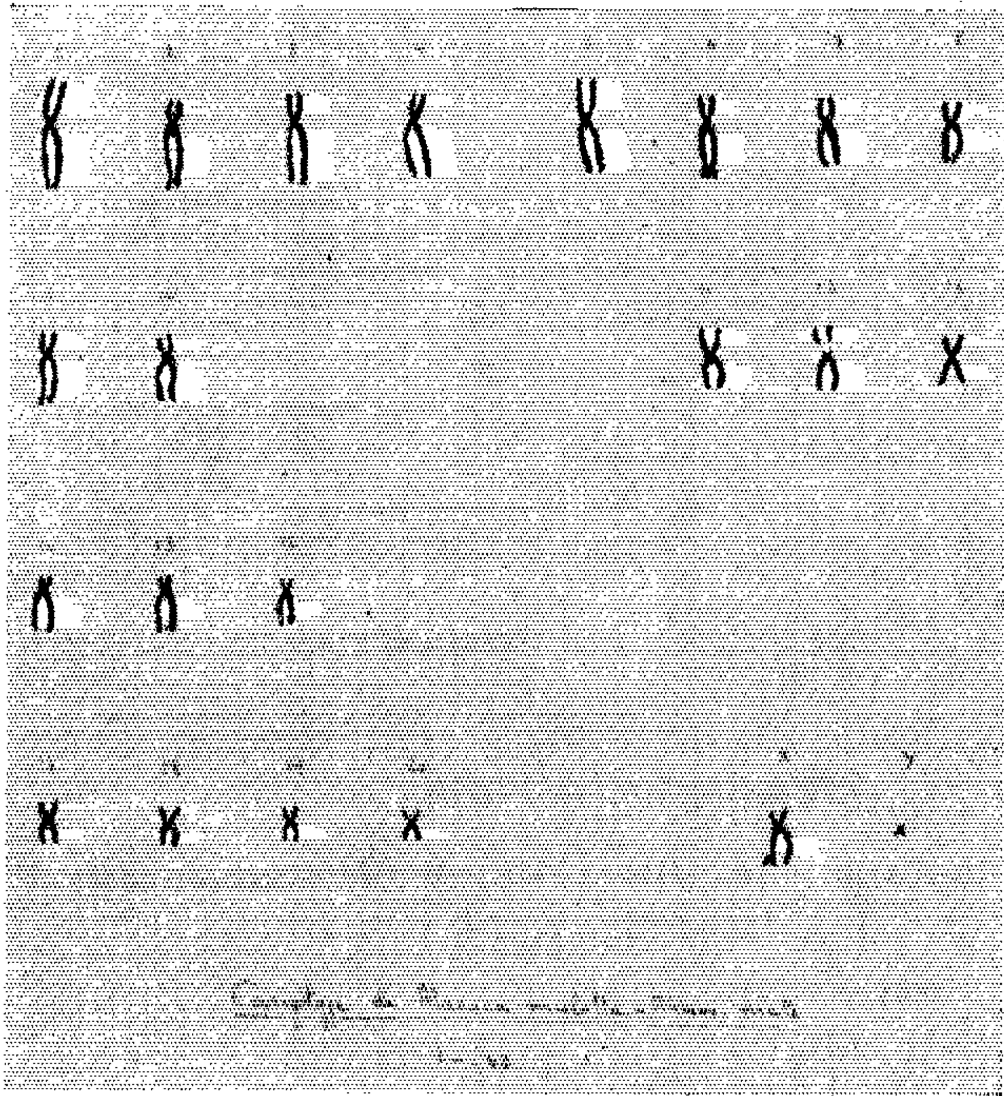


Fig. 3.

nombre de chromosome de 48 mais les travaux de P. I. Shiwago en 1939, de Darlington en 1955, de E. N. Y. Chu en 1957, et de KH. Rothfels en 1958 ont montré que la cellule diploïde possédait 40 autosomes et 2 gonosomes. Ce nombre modal $2n = 42$ a été régulièrement retrouvé dans cette étude.

L'accord n'est pas encore fait sur la morphologie du chromosome Y qui pour Rothfels serait acrocentrique et pour Chu métacentrique. Ce gonosome, le plus petit de tous dans le caryotype du Rhésus, plus petit même que le chromosome Y humain, nous a paru être acrocentrique.

Le chromosome sexuel X fait partie du groupe II, c'est un chromosome de taille moyenne se classant immédiatement après la 8e paire et possédant également un centromère submédian. Comme nous l'avions déjà observé

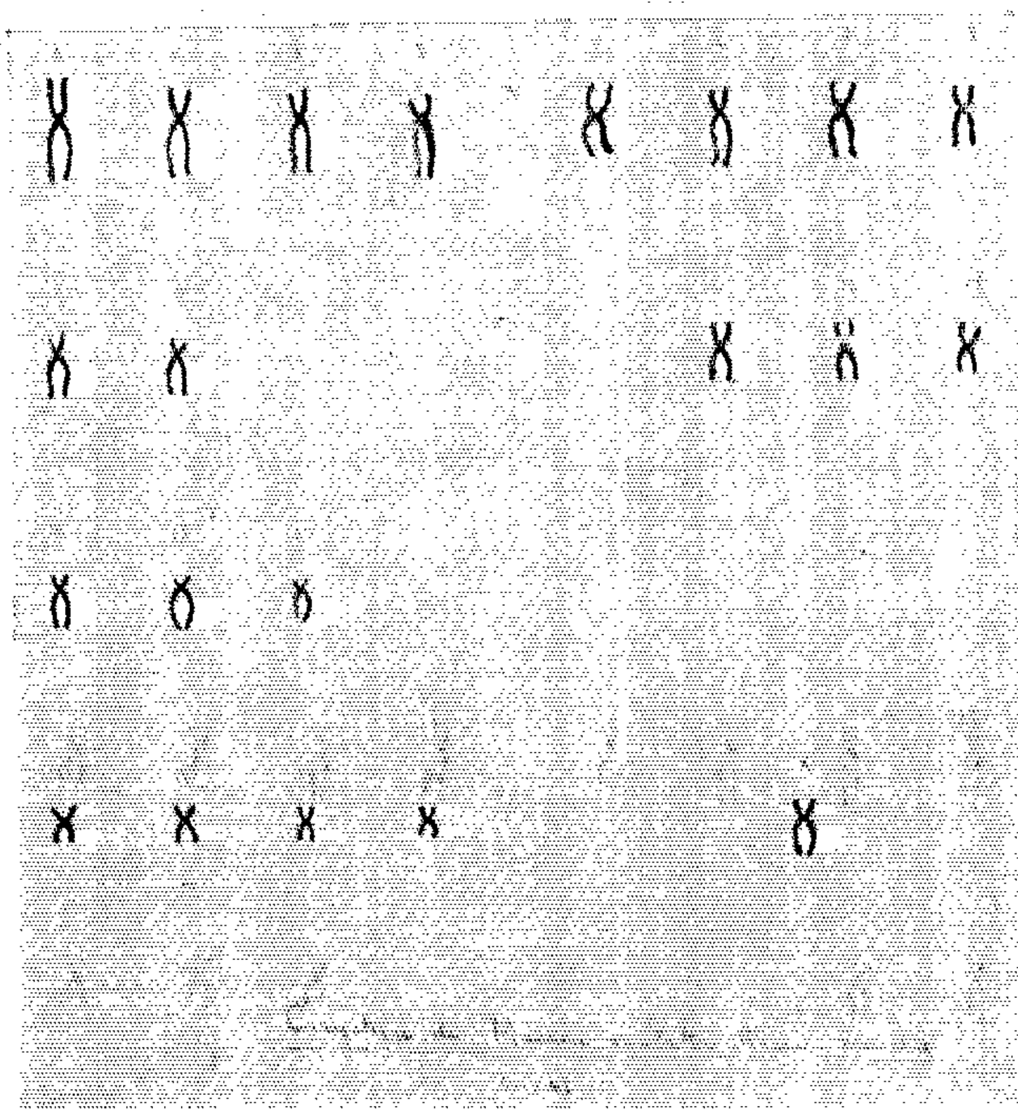


Fig. 4.

au cours de l'étude caryotypique de *Papio papio* il n'existe pas non plus chez le Rhésus d'autosome acrocentrique de type 21 ou 22 humain.

On retrouve comme chez les *Papio papio* un autosome à centromère médian, ici le 12e selon la taille, dont la caractéristique est d'avoir une constriction secondaire, aspect lacunaire localisé immédiatement au-dessus du centromère.

(*) Séance du 6 juillet 1964.

(1) T. S. Painter, *J. Exp. Zool.*, 39, 1924, p. 433.
(2) P. S. Shiwago, *Bull. bibl. Méd. expt. U. R. S. S.*, 8, 1939, p. 3.
(3) C. D. Darlington et A. Naque, *Nature*, 175, 1955, p. 32.
(4) Kh. Rothfels et Siminovitch, *Chromosoma*, 9, 1958, p. 163.
(5) E. H. Y. Chu et Giles, *Amer. Naturalist.*, 91, 1957, p. 273.

(*Laboratoire d'Oncologie de la Faculté de Médecine de Dakar.*)

BIOPHYSIQUE. — *Mise en évidence de formes tautomères de la cytosine.* Note (*) de MM. **Claude Hélène**, **Alfred Haug**, **Max Delbrück** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des spectres d'absorption de la cytosine et de certains de ses dérivés dans différents solvants éthanol-eau, éthanol-éther et en fonction de la température, permet de supposer l'existence de cette base hétérocyclique sous plusieurs formes tautomères en équilibre. Cette hypothèse est confirmée par l'étude de la sensibilité spectrale de la réaction photochimique de la cytosine et de dérivés substitués en solution dans l'éthanol.

Techniques expérimentales. — Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Cary 15.

— Les irradiations ont été faites à l'aide du monochromateur de l'Institut de Génétique de l'Université de Cologne, précédemment décrit ([1]).

— La méthode de calcul de la sensibilité des réactions photochimiques est analogue à celle développée par Johns, Rapaport et Delbrück ([1]).

— La cytosine et la cytidine sont des produits Sigma.

— La 3-méthyl cytosine a été synthétisée par A. M. Michelson.

Résultats. — 1. *Spectres d'absorption de la cytosine dans des solvants de composition variable.* — La figure 1 représente les spectres d'absorption de la cytosine dans des mélanges éthanol-eau et éthanol-éther à une concentration $c = 2,5 . 10^{-4}$ M.

A la diminution de l'intensité du maximum à 267 mμ correspondent l'apparition progressive d'un maximum vers 240 mμ et une augmentation plus faible de la densité optique vers les grandes longueurs d'onde (maximum à 285 mμ). Des variations spectrales moins prononcées sont observées avec la 3-méthylcytosine et la cytidine pour lesquelles il existe déjà en solution aqueuse un épaulement à 240 mμ.

2. *Variations spectrales liées aux variations de température.* — L'étude par spectrométrie différentielle d'une solution aqueuse de cytosine (pH $\simeq$ 6) en fonction de la température (de 20 à 70°C) montre un effet hypochrome maximal vers 265 mμ et un effet hyperchrome maximal à 240 et 286 mμ. L'augmentation de la densité optique est plus faible (environ la moitié) à 240 qu'à 286 mμ alors qu'on observe le contraire par addition d'éthanol au solvant (*fig.* 1).

Des variations analogues sont obtenues avec la 3-méthylcytosine et la cytidine (effet hyperchrome maximal à 243 et 290 mμ).

Une solution de cytosine dans l'E. P. A. (éther-isopentane-éthanol 5 v/5 v/2 v) présente à 20°C un maximum d'absorption net à 240 mμ. Ce maximum disparaît à la température de 77°K.

On peut donc envisager l'existence de trois formes tautomères de la cytosine : l'une, prédominante en solution aqueuse : $\lambda_{max} = 267$ mμ, et deux autres, en faibles proportions : $\lambda_{max} \simeq 240$ et 285 mμ. La modification de la

nature du solvant ou de la température entraîne un déplacement de l'équilibre entre ces formes. Ces résultats sont également valables pour la 3-méthylcytosine et la cytidine.

3. *Sensibilité spectrale de la réaction photochimique de la cytosine avec l'éthanol.* — La cytosine, optiquement excitée en solution alcoolique, donne naissance à un photoproduit réversible ($\lambda_{max} = 305$ mμ, $\varepsilon_{max} \simeq 1,5.10^4$) (²).

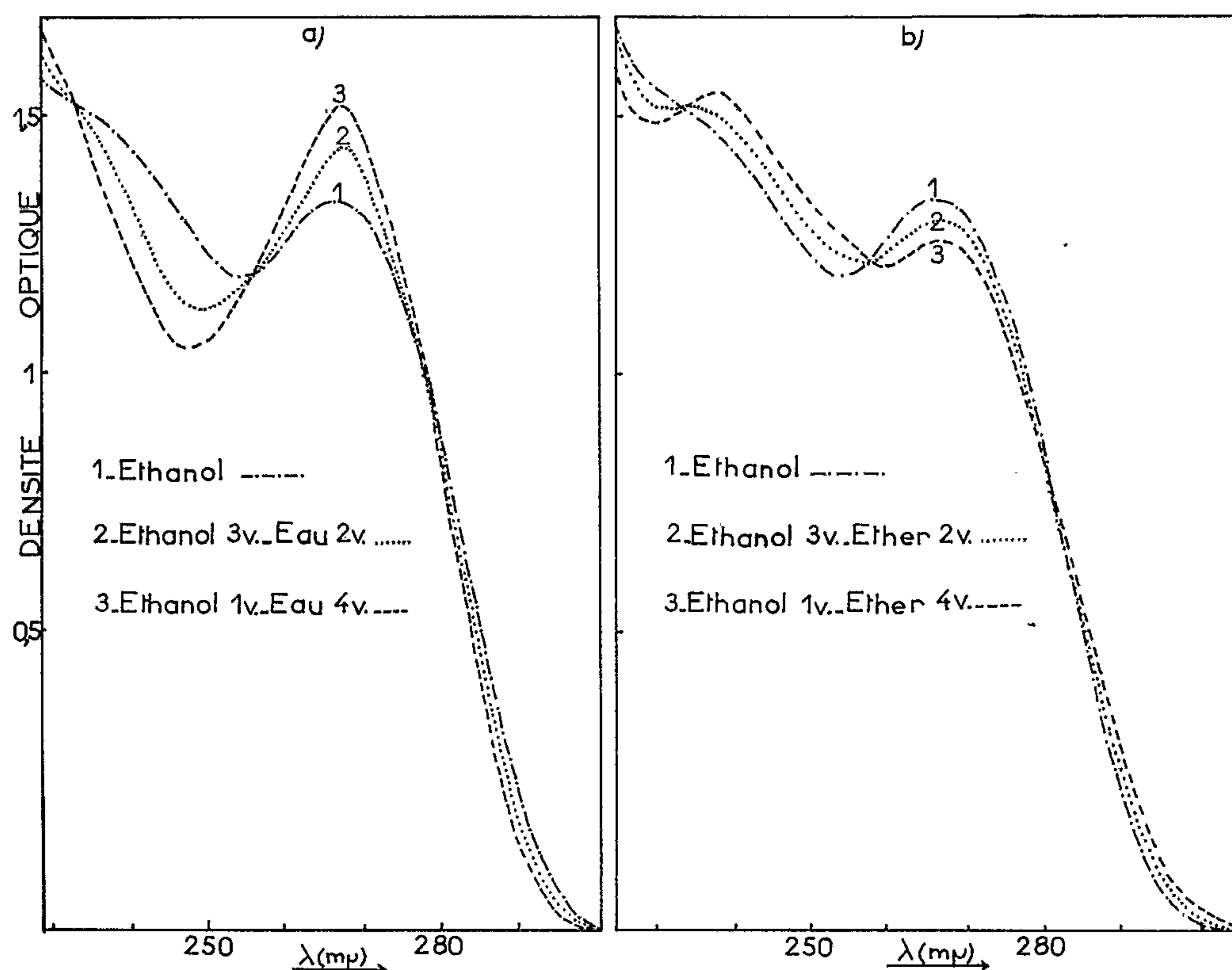


Fig. 1.

a. Spectres d'absorption de la cytosine dans des mélanges éthanol-eau bidistillée ($c = 2,5.10^{-4}$ M).

b. Spectres d'absorption de la cytosine dans des mélanges éthanol-éther ($c = 2,5.10^{-4}$ M).

La variation de la sensibilité de cette réaction en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice est représentée sur la figure 2 pour des solutions de cytosine de même concentration, dans l'éthanol pur et dans deux mélanges éthanol-eau et éthanol-éther.

La sensibilité passe par un maximum vers 240 mμ. Le maximum de sensibilité est d'autant plus accentué que la densité optique à 240 mμ est plus grande, donc que la proportion du tautomère absorbant à 240 mμ est plus grande. Le photoproduit est donc obtenu à partir de cette forme tautomère.

La 3-méthylcytosine donne également un photoproduit, dans l'éthanol : $\lambda_{max} = 309$ mμ.

Avec la cytidine, on obtient en solution alcoolique un photoproduit absorbant vers 310 mμ, mais cette réaction n'est pas la seule à intervenir.

DISCUSSION. — Le nombre de formes tautomères possibles pour la cytosine est élevé [4]. A la suite d'études par spectrométries infrarouge, R. M. N. et ultraviolette des différentes formes « fixées » par méthylation, on a conclu à l'existence en solution aqueuse de la seule forme lactame-amine (I : R = H) [[3], [4]].

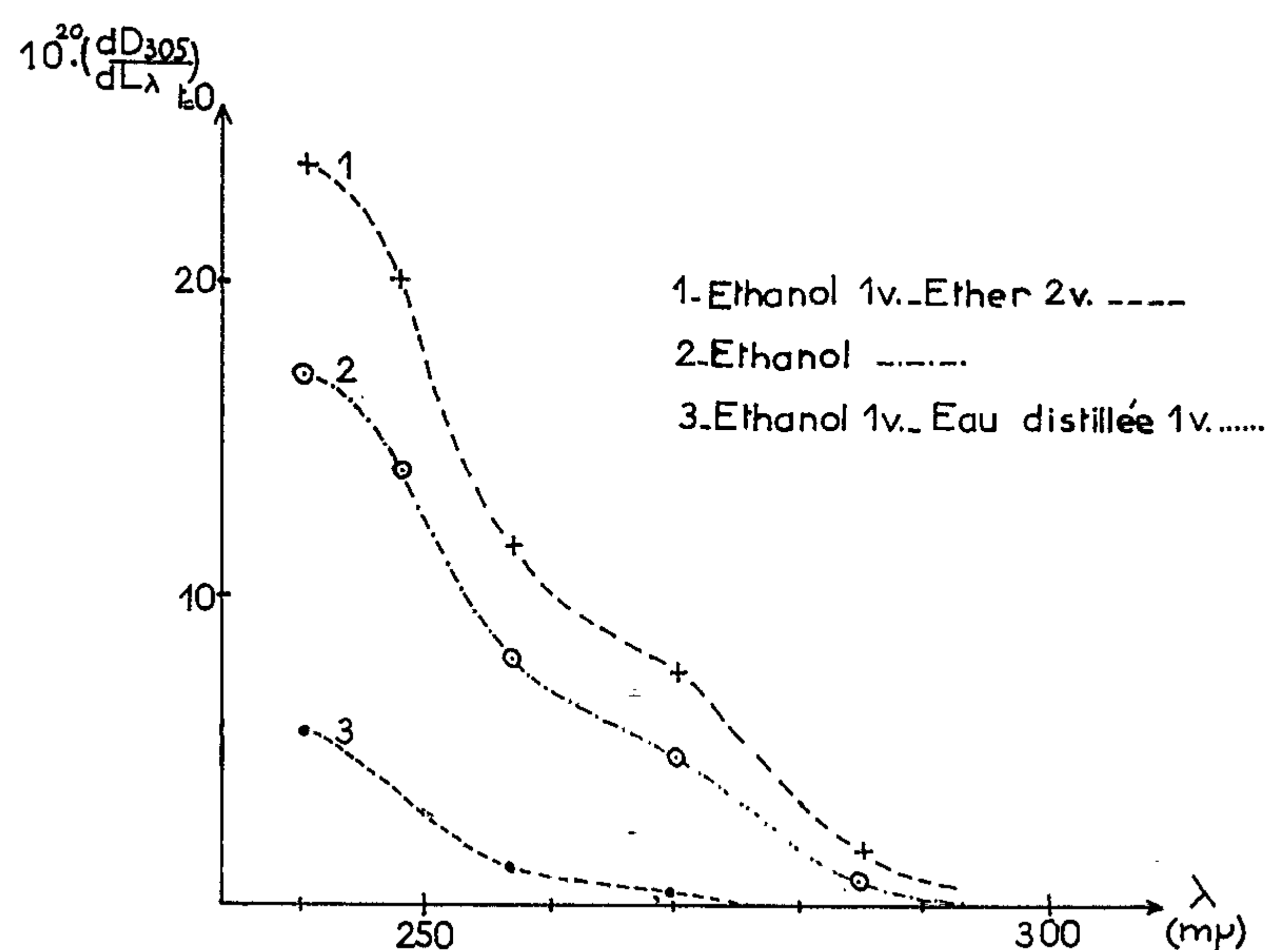


Fig. 2. — Sensibilité spectrale de la réaction photochimique de la cytosine ($c = 10^{-4}$ M) dans les trois solvants indiqués.

D_{305}, densité optique du photoproduit à 305 mμ;

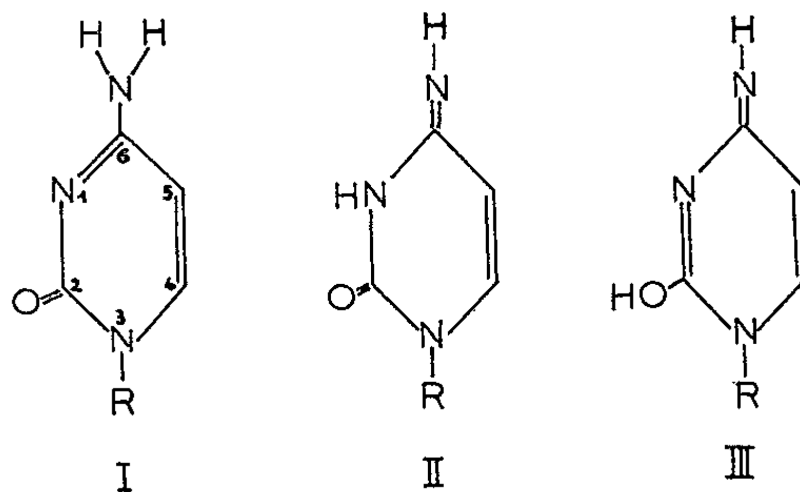
L_λ, flux total moyen incident à la longueur d'onde d'irradiation λ (en quanta par centimètre carré), proportionnel au temps d'irradiation t.

$(dD_{305}/dL_\lambda)_{t=0}$ représente la pente de la tangente à l'origine ($t = 0$) de la courbe $D_{305} = f(L_\lambda)$. Cette expression (exprimée en centimètres carrés par quantum) est liée au rendement quantique Φ_λ (en moles par Einstein) par la relation

$$N\left(\frac{dD_{305}}{dL_\lambda}\right)_{t=0} = 2.3.10^3\,\varepsilon_{305}\,D_\lambda\,\Phi_\lambda,$$

où N est le nombre d'Avogadro; ε_{305} est le coefficient d'extinction du photoproduit à 305 mμ; D_λ est la densité optique du composé photosensible, à la longueur d'onde d'irradiation λ.

C'est aussi le cas pour la 3-méthylcytosine (I : R = CH_3) [5] et la cytidine (I : R = ribose) mais les seules formes tautomères possibles sont alors (I), (II), (III).



Les formes tautomères rares envisagées précédemment, absorbant à 240 et 285 mμ peuvent être (II) ou (III). Les études par spectrométries infrarouge et R. M. N. devraient permettre l'identification précise du photoproduit obtenu dans l'éthanol et de la forme tautomère absorbant à 240 mμ qui en est à l'origine.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) H. E. JOHNS, S. A. RAPAPORT et M. DELBRÜCK, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 104.
(2) C. HÉLÈNE et P. DOUZOU, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 196.
(3) A. R. KATRITZKY et A. J. WARING, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3046.
(4) D. J. BROWN et JANICE M. LYALL, *Austr. J. Chem.*, 15, 1962, p. 851.
(5) H. T. MILES, R. B. BRADLEY et E. D. BECKER, *Science*, 142, 1963, p. 1569.

(*Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire Naturelle,* 61, *rue Buffon, Paris,* 5e
et *Institut de Génétique, Université de Cologne, Allemagne.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Sur la radiosensibilité comparée, vis-à-vis du rayonnement γ de quelques espèces de Scorpions.* Note (*) de MM. **Max Vachon, Pierre Niaussat, John H. Ebersole** et **Claude Grenot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La radiorésistance au rayonnement γ varie considérablement selon les espèces de Scorpions. Les résultats, jusqu'alors acquis, suggèrent des corrélations possibles entre la radiorésistance, les caractères écologiques du biotope et la toxicité des venins : les Scorpions des zones arides, dont le venin est très toxique, résistent mieux au rayonnement γ que les espèces vivant dans les régions non désertiques et dont le venin est peu toxique.

Dans des Notes précédentes [(2), (3)], nous avons souligné le degré élevé de radiorésistance au rayonnement γ de certains Arthropodes du désert saharien et tout spécialement celle du Scorpion *Androctonus amoreuxi* (Aud. et Sav.). Une résistance élevée eu égard aux lésions provoquées par les radiations ionisantes est bien connue depuis longtemps chez les Arthropodes adultes en général, surtout chez les Insectes. Cependant, celle constatée chez *Androctonus amoreuxi* [DL_{50}-30 jours, supérieure à 80 000 rœntgens (r)] ne manquait pas de surprendre et invitait à continuer nos investigations sur d'autres espèces de Scorpions. C'est ce qui nous a amenés à contrôler expérimentalement la radiorésistance au rayonnement γ de quatre autres Scorpions, deux communs au Sahara : *Androctonus australis* (L.) et *Buthacus leptochelys* (H. et E.), un autre provenant des déserts de l'Arizona : *Centruroides sculpturatus* Ewing, le dernier vivant le long des plages guadeloupéennes : *Centruroides testaceus* (Geer).

Les séries A, B, C (*Centruroides sculpturatus* adultes) ont été soumises (1) par séries de cinq individus, à des doses de rayonnement γ allant de 5 000 à 20 000 r, en irradiation continue (Radiation Exposure Evaluation Laboratory, National Naval Medical Center, Bethesda, Maryland, U. S. A. Machine de Van de Graf. Niveau d'énergie moyen : 0,7 MeV; niveau de pointe : 2 MeV; débit moyen : 403 r/mn; contrôle dosimétrique spectrographique au sulfate ferreux).

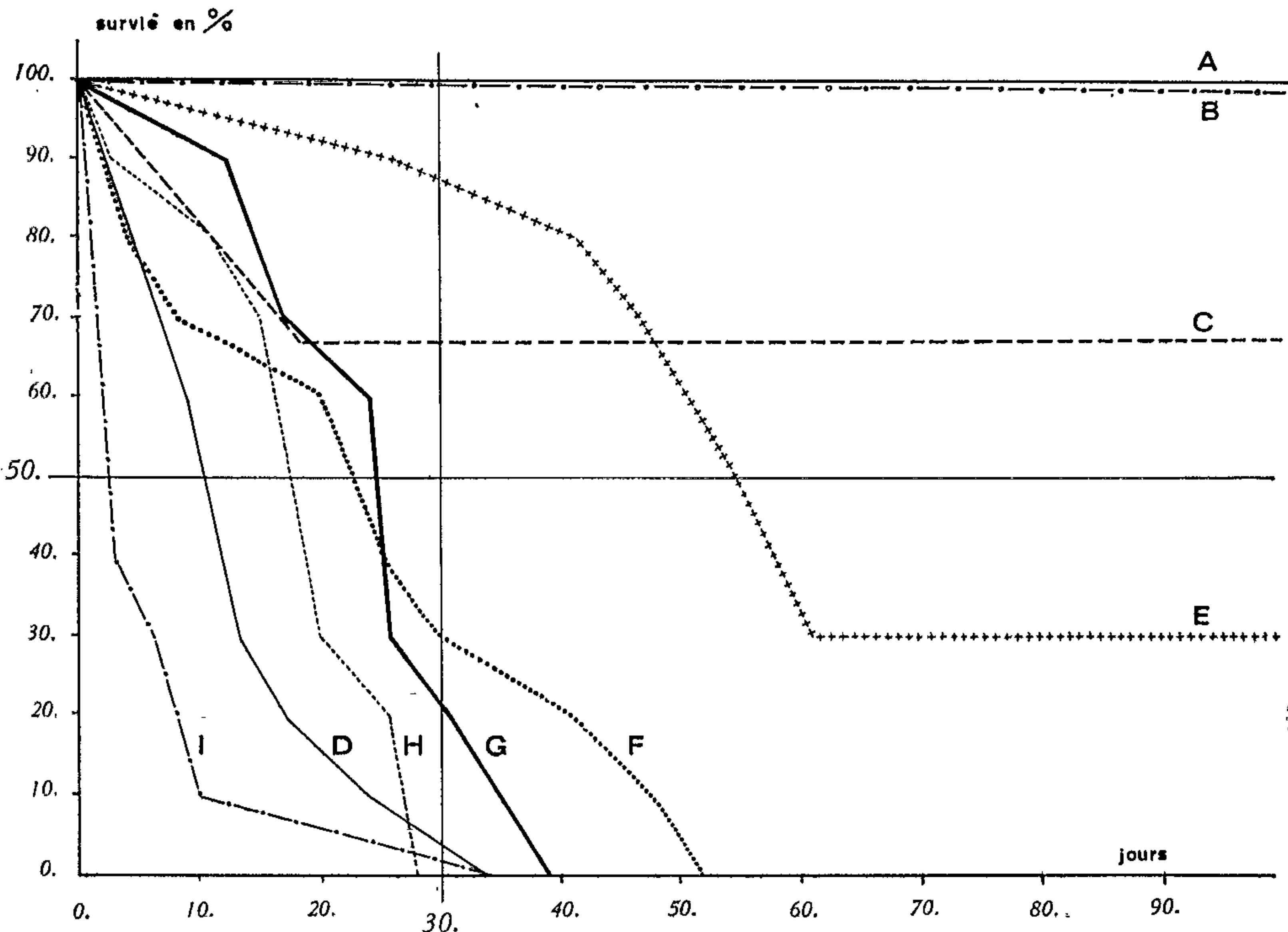
Les séries D (*Buthacus leptochelys* adultes), E, F, G (*Androctonus australis* adultes), H, I (*Centruroides testaceus* adultes et jeunes après la première mue) ont été soumises, par séries de 10 scorpions ♂, à des irradiations γ continues allant de 40 000 à 80 000 r (C. E. A. Fontenay-aux-Roses, désactivation de ^{235}U. Niveau moyen d'énergie : 0,6 MeV; débit moyen : 140 r/mn; contrôle dosimétrique spectrographique au sulfate ferreux).

Pour tous les groupes de Scorpions irradiés (adultes et jeunes), des séries témoins d'animaux indemnes ont été conservées dans les mêmes conditions de laboratoire que les animaux irradiés, pour contrôler le taux éventuel de mortalité spontanée.

Les doses, la durée de survie et la mortalité en pour-cent sont précisées dans le tableau et le graphique suivants :

TABLEAU I.

	Doses (r).	Survie 100 % (jours).	Mortalité 30 jours (%).
Scorpions de l'Arizona :			
A. *C. sculpturatus* adultes..........	5 000	>90	0
B. » »	10 000	>90	0
C. » »	20 000	18	67
Scorpions du Sahara :			
D. *B. leptochelys* adultes...........	45 000	9	90
E. *A. australis* »	40 000	26	10
F. *A. australis* »	60 000	13	70
G. *A. australis* »	80 000	4	80
Scorpions de la Guadeloupe :			
H. *C. testaceus* adultes..............	45 000	2	100
I. *C. testaceus* jeunes...............	45 000	3	100
Témoins adultes (toutes séries)........		>90	0
Témoins jeunes.......................	Mortalité 50 % dans les 15 premiers jours Survie totale par la suite		



Taux de survie en fonction du temps pour neuf séries de Scorpions soumis au rayonnement γ. Pour chaque série, le nom de l'espèce et la dose en rœntgens, sont mentionnés dans le tableau I.

Les résultats obtenus suggèrent les remarques suivantes :

Chez les espèces vivant dans les régions arides : *A. australis* (Sahara septentrional) et *C. sculpturatus* (Arizona), la radiorésistance, prouvée par la DL_{50}-30 jours, est relativement élevée (au voisinage de 60 000 r pour la première espèce). Cette radiorésistance n'atteint cependant pas celle que nous avons contrôlée [(2), (3)] chez *A. amoreuxi* (Sahara central) et qui est voisine de 80 000 r.

Chez *C. testaceus*, vivant en Guadeloupe, le long des plages sous le vent, la radiosensibilité est nettement différente. En 2 ou 3 jours, une irradiation γ de 45 000 r tue l'animal, alors que chez *A. australis*, la mort ne survient, chez 10 % des spécimens seulement, qu'au bout de deux semaines.

Selon les espèces, il existe des variations considérables de la radiorésistance. Les Scorpions des zones arides semblent devoir être nettement moins sensibles aux radiations γ que ceux dont le biotope est riche en eau. Il sera nécessaire de poursuivre nos recherches sur d'autres Scorpions vivant en d'autres milieux et de ne point négliger l'étude du microclimat.

Il serait utile aussi de rechercher l'existence d'une corrélation : radiorésistance et toxicité des venins, cette dernière étant révélatrice des qualités chimiques du milieu intérieur. *Centruroides limpidus* a une DL_{50}-30 jours voisine de 10 000 r seulement (4); c'est une espèce peu dangereuse (5) vivant au Mexique dans les terres chaudes mais humides et le long des côtes; *Centruroides testaceus*, à notre connaissance, ne cause aucun accident grave. Par contre, les espèces à haute toxicité ont une radiorésistance élevée : *Androctonus australis* (Sahara) est responsable de très nombreux décès; le venin d'*Androctonus amoreuxi* n'a pas été étudié mais nous connaissons des cas mortels dus à la piqûre de cette espèce saharienne; le venin de *Buthacus arenicola*, espèce saharienne, très voisine de *Buthacus leptochelys*, possède une toxicité qui le place « tout près des plus grands toxiques du monde » [(6), p. 409]; *Centruroides sculpturatus*, des déserts de l'Arizona est une espèce redoutée (7).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) Grâce au Docteur Herbert L. Stahnke (Arizona State University) et aux Docteurs Terzian et Stalke du N. M. R. I. (Bethesda Md U. S. A.).

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4290.

(3) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1177.

(4) L. Mazzoti et coll., *Rev. Inst. Sal. Enf. Trop.*, 21, 1961.

(5) E. C. del Pozo, *Arch. Inst. Pasteur Algérie*, 27, 1949, p. 35.

(6) L. Balozet, *Arch. Inst. Pasteur Algérie*, 31, 1953, p. 400.

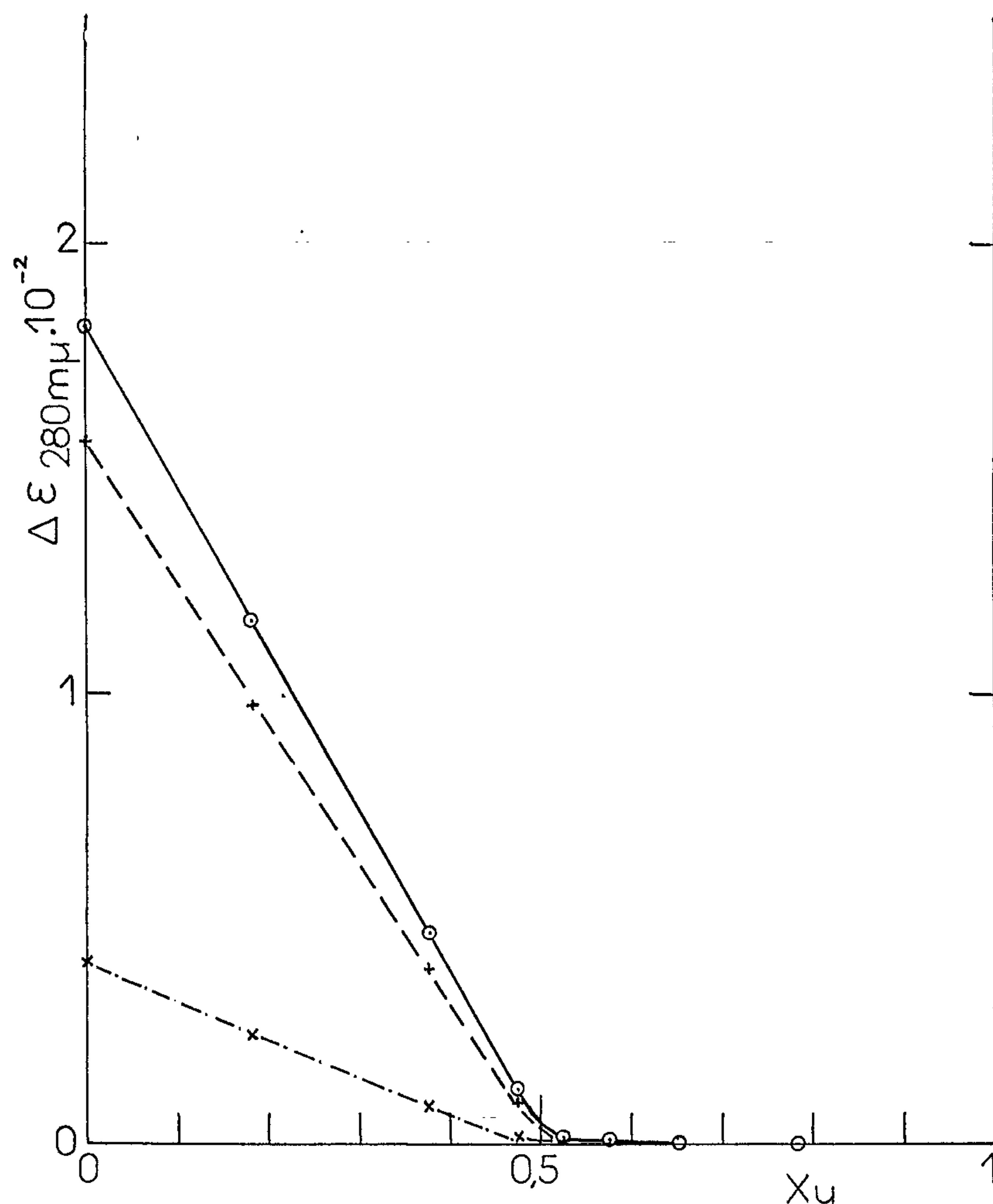
(7) H. L. Stahnke, *Ent. News.*, 67, 1956, p. 15.

(*Naval Medical Research Institute, Bethesda, Md, U. S. A.;*
Laboratoire d'Étude et de Recherches sur les Arthropodes irradiés,
Muséum national d'Histoire naturelle;
Centre d'études des Zones Arides, C. N. R. S.
et *Division de Bio-écologie du Centre de Recherches*
du Service de Santé des Armées.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la formation de complexes entre les acides polyadénylique et polyuridylique. Réaction de l'aldéhyde formique avec les mélanges des polymères.* Note (*) de M. **Jean Massoulié**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la réaction de mélanges des acides polyadénylique et polyuridylique avec le formol confirme les résultats d'une étude spectrophotométrique déjà présentée, sur la formation de complexes entre ces polymères.

Dans une Note précédente ([1]), il a été montré comment, en appliquant la méthode des variations continues ([2]) à des mélanges de poly A ([3]) et de poly U, on peut déterminer les quantités des deux complexes poly (A + U) et poly (A + U + U), qui peuvent se former. On utilise



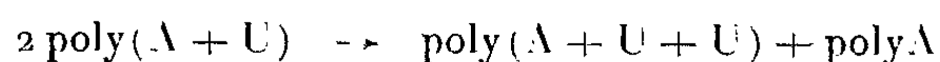
Réaction de mélanges de poly A et de poly U [étudiés spectrophotométriquement dans la figure 2 de ([1])], avec le formol (0,89 % de formol en poids, réaction à 20°). Temps de réaction : 2, 20 et 70 h. On obtient le même type de courbe pour des temps inférieurs (5 et 30 mn). Concentration en nucléotides, environ 2.10^{-4} M; concentration saline, 0,2 M en Na⁺, pH 7.

comme indications sélectives de la formation de chacun des complexes les changements d'absorption ultraviolette à 283 mμ et 279,5 mμ respectivement.

L'étude a montré qu'en solution saline, à température ordinaire, suivant le rapport des concentrations en nucléotides A et U des polymères, l'un ou l'autre complexe, ou les deux simultanément, se forment dans un mélange. En désignant par X_U le taux en nucléotides de U, on trouve que poly (A + U) se forme de façon prédominante pour $X_U < 1/2$. Il en résulte que si la concentration totale en nucléotides, c, est constante dans une série de mélanges, la concentration en A libres, c'est-à-dire non engagés dans l'un ou l'autre complexe, décroît de c à une valeur très faible lorsque X_U croît de 0 à 1/2. Pour $X_U = 1/2$, cette valeur n'est pas nulle, car nous avons vu qu'il se forme, avec poly (A + U), une petite quantité de poly (A + U + U).

Or le formol, qui réagit avec l'adénine mais non avec l'uracile [4], attaque seulement les résidus adénine qui ne sont pas engagés dans un complexe [5]. La réaction se manifeste par une modification spectrale, avec notamment une augmentation de l'absorption à 280 mμ. La figure montre l'étendue de la réaction après trois intervalles de temps. La marche de la réaction doit, au moins au début, être proportionnelle à la concentration de résidus adénine libres, dans chaque mélange : le formol est en excès, sa concentration étant de l'ordre de 1000 fois supérieure à celle des nucléotides dans l'expérience. On constate qu'en effet la quantité d'adénine transformée décroît linéairement lorsque X_U croît de 0 à 1/2, la valeur étant faible, mais non nulle, pour $X_U = 1/2$.

Il est remarquable que la réaction, en progressant, ne déplace pas de façon notable l'équilibre entre les polymères dans le sens :



$$2\,\text{poly}(A + U) \rightarrow \text{poly}(A + U + U) + \text{poly}\,A$$

alors qu'après 70 h la réaction est environ aux 3/4 terminée pour $X_U = 0$.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

[1] J. MASSOULIÉ, R. BLAKE, L. KLOTZ et J. FRESCO, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3104.

[2] P. JOB, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113; G. FELSENFELD, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 133.

[3] Abréviations : *poly A et poly U*, acides polyadénylique et polyuridylique; *poly (A + U) et poly (A + U + U)*, leurs complexes à deux et trois brins; *A et U*, motifs adénylique et uridylique des polymères.

Les rapports stœchiométriques et les coefficients des équations se rapportent toujours aux motifs A et U; ε, absorption spécifique rapportée aux nucléotides, la longueur d'onde est précisée en millimicrons.

[4] H. FRAENKEL-CONRAT, *Biochim. Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 307.

[5] J. R. FRESCO et E. KLEMPERER, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 81, 1959, p. 730; R. HASELKORN et P. DOTY, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2738.

(*Institut de Biologie Physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris 5e.*)

LIPOPHYSIOLOGIE. — *Confirmation de l'hydrolyse préférentielle en α, α' des triglycérides de réserve du Rat sous l'action de la lipase tissulaire stimulée par l'épinéphrine.* Note (*) de Mme **Jeanine Raulin**, MM **Jean-Paul Carreau**, **Pierre Dauvillier** et Mme **Danielle Lapous**, présentée par M. Robert Courrier.

On prélève le tissu adipeux periépididymaire de rats auxquels on a administré des régimes renfermant les isomères *cis* ou *trans* des mêmes acides gras insaturés. Dans les triglycérides de ces réserves grasses, les acides gras obéissent respectivement à la distribution SIS et ISI. Après incubation *in vitro* de ce tissu en présence d'adrénaline, les acides gras libérés sous l'action de la lipase tissulaire sont toujours moins riches en acide octadécadiénoïque que les triglycérides SIS du substrat. On fait une observation inverse lorsque le substrat est un triglycéride ISI.

Lors d'un précédent travail ([1]), nous avons observé qu'après stimulation par l'épinéphrine, la lipase du tissu adipeux périépididymaire du Rat semble hydrolyser préférentiellement les liaisons esters formées sur les alcools primaires du glycérol. En effet, la composition des acides gras libres provenant du tissu adipeux incubé, soit *in vitro*, soit *in vivo* en présence d'épinéphrine est identique à celle des acides gras libérés par la lipase pancréatique agissant *in vitro* sur des triglycérides extraits de ce tissu.

Ces premiers essais ont été effectués en utilisant, comme substrat, le tissu adipeux périépididymaire de rats auxquels on avait administré, pendant toute la période de croissance, des régimes renfermant des acides gras insaturés de forme *cis*. Dans ce cas, les acides gras de la molécule triglycéridique de réserve du Rat obéissent à la distribution préférentielle SIS (saturés-insaturés-saturés).

Il n'en est plus de même si l'on administre au Rat des matières grasses dont la teneur en acides gras élaïdisés est importante. Les acides gras des triglycérides de réserve adoptent alors une distribution préférentielle ISI (insaturés-saturés-insaturés) [([2]) et ([3])]. L'objet de notre présent travail est précisément d'étudier la mobilisation des acides gras sous l'action de la lipase tissulaire stimulée par l'épinéphrine lorsque le substrat qui lui est offert affecte l'une ou l'autre des distributions SIS ou ISI tout en provenant d'une même espèce animale, le Rat.

La préparation du substrat s'effectue en administrant aux rats des régimes équilibrés renfermant 20 % d'huile d'arachide. Cette huile est utilisée, soit après un simple raffinage (acides gras insaturés de forme *cis*), soit après l'isomérisation *trans* de 60 % environ de ses acides gras. Un troisième lot de rats reçoit l'huile isomérisée supplémentée par une dose limite d'huile de tournesol de manière à couvrir les besoins en acides gras essentiels. Après 60 jours d'expérience, le poids moyen des rats atteint

respectivement 258, 233 et 250 g. A ce stade, on prélève sous anesthésie 1 g de tissu adipeux périépididymaire qu'on met à incuber à 37°C, avec agitation continue, dans un milieu de Krebs-Ringer bicarbonaté renfermant 5 % d'albumine plasmatique de bœuf et 10 μg de chlorhydrate d'adrénaline. Au bout de 1 h, on extrait les lipides totaux du milieu d'incubation et du tissu adipeux selon les indications de Dole [4] et l'on isole les acides gras libérés par la méthode de Borgström [5]. On extrait également les lipides du substrat non incubé et l'on en sépare les triglycérides. On analyse ensuite, par chromatographie gaz-liquide, la composition en acides gras des triglycérides du substrat et celle des acides gras libérés par la lipase tissulaire pendant la période d'incubation. Le tableau I *a* consigne nos résultats.

TABLEAU I.

Composition en acides gras :

— des triglycérides périépididymaires (TG) ;
— des acides gras libérés par la lipase tissulaire stimulée par l'adrénaline (AGL).

Forme géométrique des acides gras insaturés administrés.		Acides gras. C 16	C 16 : 1	C 18	C 18 : 1	C 18 : 2
a. Rats en période post-prandiale.						
Cis	TG	13	2	3	66	16
	AGL	25	5	6	49	11
Trans	TG	13	4	2	69	11
	AGL	19	6	5	56	12
Trans avec supplément d'acides gras essentiels (forme *cis*)	TG	17	3	2	67	14
	AGL	15	5	5	57	16
b. Rats à jeun depuis 3 jours.						
Cis	TG	14	2	4	62	15
	AGL	18	3	6	59	13
Trans	TG	15	4	2	66	11
	AGL	18	5	2	58	16
Trans avec supplément d'acides gras essentiels (forme *cis*)	TG	15	3	1	67	13
	AGL	16	4	4	61	14

Les acides octadécamono- et diénoïques sont retenus préférentiellement dans le tissu adipeux du Rat auquel on a administré de l'huile d'arachide raffinée (*cis*). Cette rétention est importante et concerne 26 % de l'oléique et 31 % du linoléique. Lorsque l'animal a ingéré de l'huile isomérisée (*trans*) avec ou sans supplément d'acide gras essentiel, seul l'acide octadécamonoénoïque est retenu par le tissu adipeux, l'acide octadécadiénoïque étant libéré avec autant et même plus de facilité que les acides gras à chaîne moins longue ou que l'acide stéarique.

Si l'on recommence cette étude en utilisant comme substrat le tissu adipeux périépididymaire de rats restés à jeun 3 jours avant le prélèvement, on obtient des résultats analogues, comme en témoigne le tableau I *b*.

Pendant la mobilisation des réserves grasses, la rétention préférentielle de l'acide octadécamonoénoïque dans le tissu adipeux est moins importante après 3 jours de jeûne qu'elle ne l'est en période post-prandiale; elle existe néanmoins dans tous les échantillons analysés. L'acide octadécadiénoïque n'est retenu que si le tissu adipeux provient d'un animal qui a ingéré des isomères *cis* (huile raffinée), il ne l'est pas si l'huile administrée renferme des isomères *trans*.

Étant donné que l'acide octadécadiénoïque est situé préférentiellement sur la position β des triglycérides de réserve du Rat lorsqu'il est de forme *cis* et sur les positions α, α' lorsqu'il est de forme *trans* ([2]), les résultats de cette expérience confirment nos suppositions : lorsqu'elle est stimulée par l'adrénaline et dans nos conditions expérimentales, la lipase du tissu adipeux périépididymaire du Rat possède un effet hydrolytique préférentiel sur les liaisons esters formées avec les alcools primaires du glycérol.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J. Raulin, M. Launay et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 223.
(2) J. Raulin et J. Clément, *Biochim. Biophys. Acta*, S. C. 53032 (sous presse).
(3) J. Raulin et R. Jacquot, *1er Congrès Mondial des Matières grasses*, Hamburg, 1964 (*Résumés des Communications*, IV, p. 194).
(4) V. P. Dole, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 3121.
(5) B. Borgström, *Acta Physiol. Scand.*, 25, 1952, p. 111.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ENZYMOLOGIE DES SOLS. — *Modifications de l'activité de l'uréase en présence de bentonite.* Note (*) de M. **Gilbert Durand**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'uréase est fixée par la bentonite. Les conditions optimales d'action de l'enzyme sont modifiées, en particulier la concentration en substrat et le pH, de sorte que l'activité du complexe bentonite-uréase ne subit que peu de variation par rapport à celle de l'enzyme en solution. La bentonite exerce, en outre, un effet protecteur vis-à-vis de certains inhibiteurs de l'uréase.

Dans une Note précédente ([2]), j'ai montré que l'uricase était fixée par la bentonite, mais que son activité était diminuée par suite, en particulier, de l'adsorption du substrat, l'acide urique, sur le minéral argileux. En étudiant l'uréase, les résultats sont différents; dans ce cas en effet, le substrat, l'urée, n'est pas — du moins dans les conditions expérimentales choisies — fixé par l'argile.

Afin d'éviter le développement de microorganismes, on réalise chaque essai en présence de deux gouttes de toluène. La bentonite a été préparée au préalable sous forme H-Al par traitement à l'acide chlorhydrique. La solution d'enzyme est préparée en dissolvant dans l'eau ou dans des solutions tampon de l'uréase N. B. C. Toutefois, la préparation commerciale n'étant pas totalement soluble, on filtre et c'est pourquoi il est difficile d'obtenir des solutions enzymatiques de même activité. La dégradation de l'urée est suivie en dosant la carbamide restant en fin de réaction par la méthode pondérale de Fosse ([1]).

L'uréase est fixée par la bentonite. — Dans des tubes à centrifuger, on place des quantités croissantes d'une suspension aqueuse d'argile, on centrifuge et l'on écarte les liquides surnageants. On ajoute aux culots de centrifugation 10 ml d'une solution d'uréase à 0,05 % préparée dans un tampon phosphate-soude de pH 7,2. On agite pendant 2 h, on centrifuge. A 5 ml du liquide surnageant, on ajoute 5 ml d'une solution d'urée 0,02 M préparée dans le même tampon. Après 30 mn à 38°, on dose l'urée restante (tableau I).

Tableau I.

Bentonite (mg)	0	10	30	50	250
Urée disparue (%)	85	48	42	26	0

Au fur et à mesure que la quantité de bentonite augmente, l'activité enzymatique du liquide surnageant diminue, prouvant ainsi que la quantité d'uréase restant en solution disparaît progressivement jusqu'à sa fixation totale. Pinck et Allison ([6]) ont déjà montré que cette enzyme est adsorbée par des minéraux argileux, en particulier par la montmorillonite, l'illite et la kaolinite, mais ils n'ont pas recherché les conditions de cette fixation. Celle-ci varie en particulier en fonction du pH et la quantité fixée augmente

quand les valeurs du pH s'abaissent (comme l'indiquent les résultats du tableau II donnant l'activité des liquides surnageants après contact de l'uréase et de la bentonite à divers pH).

TABLEAU II.

pH	5,1	5,5	6,3	7,2	7,8
Urée dégradée (%)	2,6	9,3	26,7	32,8	41,0

A mesure que le pH diminue, les groupements aminés des protéïnes donnent naissance à une plus grande quantité de cations, ce qui entraîne une augmentation de la fixation.

McLaren et coll. ([4]), avec d'autres enzymes et d'autres protéines ont, eux, trouvé un optimum de fixation aux environs du point isoélectrique de ces composés. Il est difficile d'attribuer cet optimum uniquement aux phénomènes de fixation, et il me semble qu'il s'agit plutôt d'un artefact, les protéines disparaissant de la solution par suite de leur insolubilité particulièrement importante au point isoélectrique.

Recherche de l'optimum de concentration en substrat. — Si l'on compare l'activité de l'uréase en solution avec et sans bentonite, en opérant au même pH et à la même concentration en substrat, elle subit en présence d'argile une nette diminution. Mais celle-ci n'est qu'apparente comme le montre l'étude de l'activité du complexe en fonction de la concentration en substrat et du pH.

Dans des tubes à centrifuger, on place 10 ml d'une solution d'uréase à 0,05 % de pH 7,2; dans une série, on ajoute des quantités données de bentonite; on agite durant 2 h; on ajoute 10 ml de solutions d'urée de concentrations croissantes de pH 7,2. Au bout de 2 h, on dose l'urée restante (tableau III).

TABLEAU III.

Bentonite (mg).	Urée au temps zéro (mg).	Urée hydrolysée (mg).
0	20	14,3
	60	28
	100	42,8
	170	21
50	20	9,9
	100	12,3
	130	15,3
	170	36,7
	200	24,7
200	20	7,2
	60	18,8
	100	23,3
	170	38,4
	200	20,4

Pour une concentration en urée de 20 mg, par exemple, la quantité d'urée hydrolysée passe de 14,3 avec l'uréase en solution à 9,9 mg avec le complexe. Mais, alors que l'optimum de concentration correspond à 100 mg d'urée lorsque l'enzyme est en solution, il atteint 170 mg lorsque l'enzyme est fixée sur la bentonite et la diminution de l'activité est ainsi notablement réduite.

On peut expliquer ces différences par le fait que l'enzyme est concentrée en certains points sur les particules argileuses, de sorte que le rapport enzyme/substrat est augmenté par rapport à celui existant en solution, de façon telle que, pour rétablir un rapport équivalent, il faut augmenter la quantité de substrat.

Recherche du pH optimal. — Dans des tubes à centrifuger, on place 50 mg de bentonite et 10 ml d'une solution d'uréase à 0,1 % dans un tampon phosphate monopotassique-disodique 0,05 M de pH 8. On agite durant 2 h, on centrifuge et lave le culot de centrifugation avec la solution de pH 8. Après une nouvelle centrifugation, on ajoute 5 ml de solutions tampon phosphate-soude 0,2 M de pH variable et 10 ml d'une solution aqueuse d'urée 0,02 M. On agite 15 mn à la température ordinaire et l'on dose l'urée restante. La même recherche est effectuée en l'absence de bentonite. En appelant 100 l'activité maximale dans les deux essais, les pourcentages d'activité par rapport à ce maximum sont indiqués dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

pH	6,6	6,9	7,1	7,3	7,7	7,9
Activité de l'enzyme en solution	78	88	100	94	75	62
Activité du complexe	7	55	78	96	100	79

Michaels et Morelos [5] estiment que chaque particule de kaolinite en suspension est entourée d'une atmosphère ionique dans laquelle la concentration locale en ions H^+ (pour une kaolinite-H) est 100 fois supérieure à celle de la solution. L'épaisseur de cette couche atteindrait 200 Å. McLaren [3] a déterminé également la différence entre le pH à la surface des cristaux de kaolinite et celui de la solution aqueuse dans laquelle est dispersée l'argile et trouve 1,04. Il en résulte que le milieu dans lequel agit l'uréase est nettement plus acide que la solution, d'où un déplacement du pH optimal apparent.

Action d'inhibiteurs de l'uréase sur le complexe bentonite-uréase. — Dans des tubes à centrifuger, on place 250 mg de bentonite, 5 ml d'une solution tampon de pH 7,2 et 1 ml d'une solution de $CuSO_4, 5 H_2O$ 10^{-4} M. On agite 1 h. On ajoute alors 5 ml d'une solution d'uréase à 0,05 % et 5 ml d'une solution d'urée 0,02 M. On agite 2 h à la température ordinaire, on centrifuge et dose l'urée restante. La même expérience est faite en remplaçant la solution cuivrique par une solution d'alloxane 0,1 M.

Des essais parallèles sont réalisés en l'absence d'inhibiteurs et d'autres sans bentonite.

Comme le montre le tableau V, le cuivre n'est pas un inhibiteur aussi actif en présence d'argile qu'en son absence, alors que les effets de l'alloxane sont pratiquement insignifiants.

TABLEAU V.

État de l'enzyme.	Effecteur.	Dégradation urée (%).	Différence d'activité (%).
Solution	0	10	-
	Cu	2,5	−77
	Alloxane	7,8	−22
Complexe	0	10,6	-
	Cu	6,8	−36
	Alloxane	8,2	−22

La protection de l'uréase contre les ions Cu^{++} par la bentonite est un effet indirect, par suite de la fixation de ces ions sur l'argile. Si l'on augmente la concentration en cuivre, l'effet de protection disparaît, car il reste alors suffisamment d'ions en solution pour inhiber l'enzyme. Avec l'alloxane, les résultats sont tout différents, car cet uréide ne se fixe pas sur la bentonite.

Il est facile d'envisager de même l'influence de stimulateurs d'enzymes en présence de bentonite : si l'activateur est adsorbé, son pouvoir sera diminué, mais il gardera toute son activité s'il n'est pas adsorbé. On peut donc dire que les minéraux argileux possèdent un véritable « pouvoir tampon biochimique » vis-à-vis de certains effecteurs enzymatiques.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) A. BRUNEL, *Traité pratique de Chimie végétale*, G. Frère, Tourcoing, 3, 1949, p. 518.
(2) G. DURAND, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2198.
(3) A. D. MC LAREN, *Enzymologia*, 21, 1960, p. 357.
(4) A. D. MC LAREN, G. H. PETERSON et L. BARSHAD, *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.*, 22, 1958, p. 239.
(5) A. S. MICHAELS et O. MORELOS, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1945, p. 1801.
(6) L. A. PINCK et F. E. ALLISON, *Soil Sc.*, 91, 1961, p. 183.

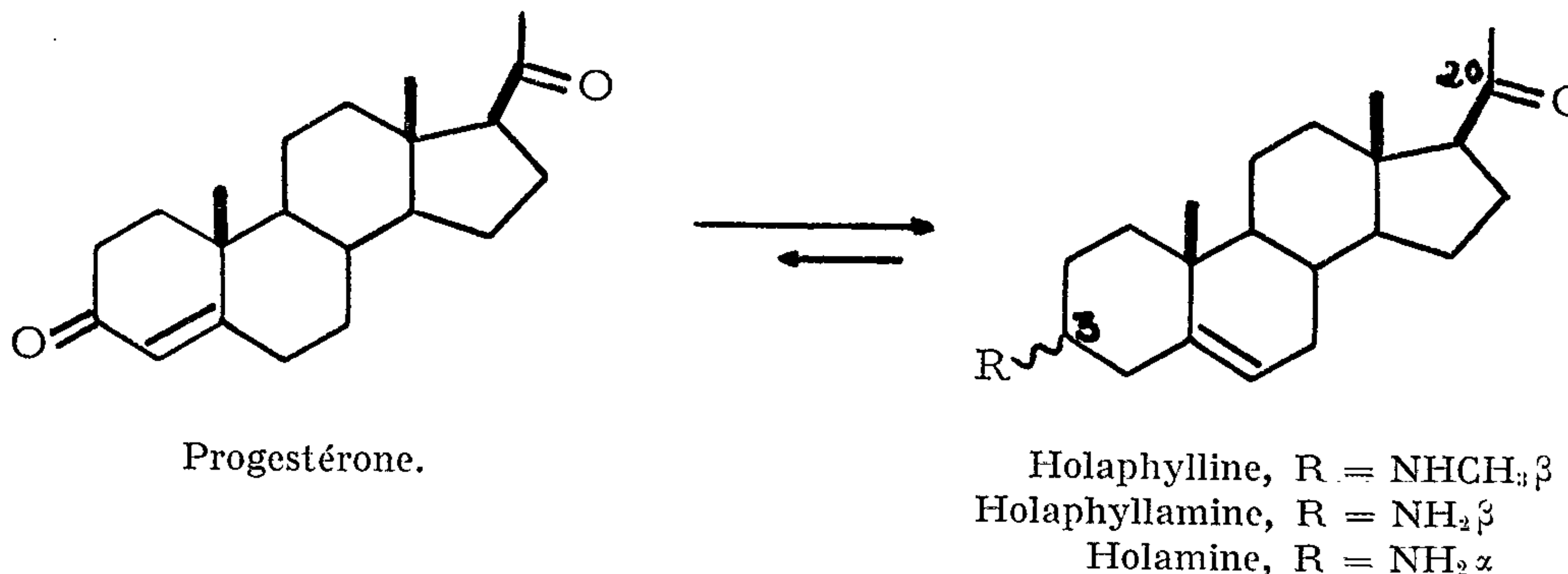
(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.*)

PHYTOCHIMIE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (¹). *Présence de la progestérone dans les feuilles de l'*Holarrhena floribunda (*G. Don*) *Dür. et Schinz.* Note (*) de MM. **Michel Lebœuf, André Cavé** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des alcaloïdes stéroïdiques dérivés de la prégnène-5 one-20 et substitués en position 3 par une fonction amine avaient été signalés précédemment dans les feuilles de l'*Holarrhena floribunda*. Le traitement, par le réactif T de Girard et Sandulesco, des résidus d'extraction de ces alcaloïdes a permis de mettre en évidence des produits cétoniques neutres. Parmi ceux-ci, la progestérone a été séparée par chromatographie.

La présence singulière de l'hormone progestative animale chez un végétal mérite de retenir l'attention. Le rôle de cette hormone dans les feuilles d'une Apocynacée paraît lié à un mécanisme de transamination entre cette cétone et les alcaloïdes stéroïdiques.

De nombreux alcaloïdes stéroïdiques ont été, jusqu'à présent, isolés de plantes de la famille des Apocynacées [2]. Les récentes recherches ont montré la présence fréquente dans cette famille botanique de stéroïdes aminés simples. C'est ainsi qu'ont été retirées des feuilles de l'*Holarrhena floribunda* (G. Don) Dür. et Schinz, l'holaphylline, l'holaphyllamine, l'holamine [(3), (4), (6)] qui sont, respectivement les dérivés méthyl-amino-3β, amino-3β et amino-3α de la prégnène-5 one-20.



Progestérone.

Holaphylline, R = $NHCH_3\beta$
Holaphyllamine, R = $NH_2\beta$
Holamine, R = $NH_2\alpha$

D'autre part, l'holafébrine, amino-20α prégnène-5 ol-3β, a été retirée des écorces de l'*Holarrhena febrifuga* Klotzsch. (6) ainsi que les iréhdiamines A et B, diamino-3β, 20α et méthylamino-3β amino-20α prégnène-5 (7), des feuilles du *Funtumia elastica* (Preuss) Stapf. On trouve donc, dans de nombreuses Apocynacées, des dérivés du prégnène-5 ou du prégnane-5α (2), monoaminés en 3 ou en 20, ou diaminés en 3 et en 20. Dans le cas des dérivés monoaminés, la position 3 ou 20 ne portant pas de fonction amine est, en général, substituée par un groupe oxygéné, cétonique ou alcoolique.

Il apparaît, ainsi, logique de penser que l'amination des stéroïdes en position 3 et 20 est sous la dépendance d'un système enzymatique permettant d'effectuer la synthèse biochimique des amines à partir des

cétones et inversement. Si une telle hypothèse est exacte, on doit trouver, dans la même plante, à côté des aminostéroïdes, les cétostéroïdes correspondants. Cette hypothèse a été confirmée par l'isolement des cétones dérivées de la paravallarine et de la paravallaridine ([8]) dans le *Paravallaris microphylla* Pitard, ainsi que de l'holadysone ([9]) cétone liée à l'holonamine ([10]) dans les écorces de l'*Holarrhena antidysenterica* Wall.

Dans le cas de l'holaphylline, de l'holaphyllamine et de l'holamine, la cétone intervenant dans la transamination doit être la progestérone et il était intéressant de rechercher la présence de cette hormone stéroïdique dans les feuilles de l'*Holarrhena floribunda*. Les feuilles de cette plante ayant été extraites par du méthanol acétique à 10 %, le lavage de cette solution par de l'éther de pétrole permet d'en séparer une fraction contenant la majeure partie des produits neutres qui s'y trouvent.

La fraction pétroléique correspondant à 16 kg de feuilles sèches a donné, après évaporation, un résidu pesant 43 g qui a été traité, 3 h, à l'ébullition à reflux, par un mélange de 500 ml d'éthanol, 15 ml d'acide acétique et 15 g de réactif T de Girard et Sandulesco ([11]). Après évaporation de la majeure partie de l'alcool, reprise par de l'eau et lavage par de l'éther, la solution aqueuse a été hydrolysée à l'ébullition pendant 1 h, après addition de 750 ml d'acide chlorhydrique N et les fractions cétoniques (3 g) extraites par du chlorure de méthylène.

L'examen de cette fraction, en chromatographie sur couche mince de kieselgel (solvant d'élution : chlorure de méthylène, 97; méthanol, 3; révélateur : aldéhyde anisique, 0,5 ml; acide sulfurique, 1 ml; acide acétique, 50 ml; chauffage pendant 5 mn à l'étuve à 100° après pulvérisation) a montré qu'il s'agit d'un mélange donnant six taches, dont l'une peu polaire (la seconde en partant de la ligne de front), a le même R_f relatif et la même coloration jaune orangé que la progestérone.

Ce résultat étant acquis, le mélange de cétones a été chromatographié sur 180 g d'alumine (activité III). L'élution par un mélange de benzène et d'éther, puis par de l'éther pur donne des fractions dans lesquelles la chromatographie sur plaque indique une prédominance de progestérone. De ces fractions pesant 315 mg, a été isolée, par cristallisation dans l'hexane, la progestérone, F 121-122°, $[\alpha]_D + 192$ (alcool, $c = 1$) dont les constantes physiques, spectres infrarouge et ultraviolet, sont identiques à celles d'un témoin.

Il est vraisemblable que, dans le mélange de cétones isolées des feuilles de l'*Holarrhena floribunda*, existent des cétones-alcools plus polaires. En effet, l'une des taches du chromatogramme a le même R_f et la même coloration mauve que la prégnène-4 ol-20α one-3. Cette cétone correspond à un alcaloïde non encore décrit, mais que nous avons récemment isolé et auquel nous donnons le nom d'holaphyllidine, ou méthylamino-3β prégnène-5 ol-20α.

La présence surprenante d'une hormone progestative dans les feuilles de l'*Holarrhena floribunda* ne semble pas avoir de signification en ce qui concerne la reproduction chez cette plante, c'est-à-dire que la progestérone

ne doit pas être considérée comme une hormone végétale. Par contre, le fait qu'à côté d'amines stéroïdiques existent les produits cétoniques correspondants suggère que le système enzymatique de ces plantes possède les transaminases spécifiques de ces alcaloïdes. Les feuilles de l'*Holarrhena floribunda* étant très riches en alcaloïdes (1,5 à 2 %), il est possible d'envisager la transformation totale de ces amines stéroïdiques en progestérone par un processus d'oxydation biologique, soit par les ferments spécifiques de la plante, soit par des enzymes provenant de micro-organismes. On doit signaler à ce sujet que la fermentation microbiologique de la conessine, par *Glœsporium cyclaminis* et *Hypomyces hæmatococcus* conduit à la conanène-4 one-3 avec un rendement de 60 % ([12]).

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) *Alcaloïdes stéroïdiques*, XXXV : Mmes D. Gaulier-Herlem, F. Khuong-Huu-Laine et MM. E. Stanislas et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim.* (sous presse).
([2]) R. Goutarel, *Act. scient. et industr.*, n° 1302, Hermann, Paris, 1964.
([3]) M.-M. Janot, A. Cavé et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 896.
([4]) M.-M. Janot, A. Cavé et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 559.
([5]) A. Cavé, *Thèse Doctorat ès sciences*, Jouve, Paris, 1962.
([6]) M.-M. Janot, X. Monseur, C. Conreur et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 285.
([7]) M. Truong-Ho, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 594.
([8]) P. Potier, C. Kan et J. Le Men, *Tetrahedron Letters*, n° 25, 1964, p. 1671.
([9]) R. Tschesche, I. Mörner et G. Snatzke, *Ann.*, 670, 1963, p. 103.
([10]) R. Tschesche, H. Ockenfels, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2316 et 2326.
([11]) A. Girard et G. Sandulesco, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 1095.
([12]) J. de Flines, A. F. Marx, W. F. van der Waard et D. Van Sijde, *Tetrahedron Letters*, 26, 1962, p. 1257.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S. Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

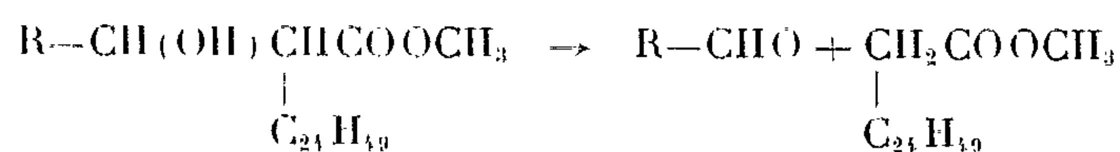
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence de cycles propaniques dans divers acides mycoliques de souches humaines et bovines de* Mycobacterium tuberculosis [1]. Note (*) de Mme **Mireille Gastambide-Odier**, Mlle **Jeanne-Marie Delaumeny** et M. **Edgar Lederer**, transmise par M. Jean Roche.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de cinq échantillons d'acides mycoliques provenant de souches humaines et d'un échantillon d'acide mycolique de souche bovine de *M. tuberculosis* indiquent la présence de cycles propaniques.

Au cours d'études sur la biosynthèse par les Mycobactéries d'acides [(2), (3)] et d'alcools gras ramifiés (4), nous avons isolé de l'acide tuberculostéarique et des acides mycoliques radioactifs. Ces substances provenaient de la souche H_{37}Ra de *M. tuberculosis* cultivée sur un milieu de Sauton modifié, additionné de 10 μCi de méthionine-$^{14}CH_3$ par litre. L'incorporation du méthyle de la méthionine dans l'acide tuberculostéarique par *Mycobacterium phlei* ayant déjà été signalée par Lennarz, Scheuerbrandt et Bloch (5), nous nous bornerons à mentionner que le tuberculostéarate de méthyle isolé des phosphatides de la souche H_{37}Ra avait une activité de 953 coups/mn/mg et que son activité totale représentait environ 0,1 % de la radioactivité du milieu de culture.

Les acides mycoliques provenant des cires A de cette même culture ont été estérifiés par le diazométhane. Les esters méthyliques, F 52-53° avaient une activité de 802 coups/mn/mg; leur activité totale représentait également environ 0,1 % de la radioactivité du milieu de culture.

L'hexacosanoate de méthyle obtenu par la pyrolyse des esters mycoliques [*voir* (6)] selon la réaction



$$R-CH(OH)CH(C_{24}H_{49})COOCH_3 \rightarrow R-CHO + CH_2(C_{24}H_{49})COOCH_3$$

et identifié par spectrométrie de masse (pic à m/e 410) n'était pas radioactif. Ceci indique que la radioactivité se trouve dans la partie « méroaldéhydique » R—CHO.

Par déméthoxylation selon Zeisel, il a été démontré que 68 % de la radioactivité de ces esters se trouvaient dans le groupement méthoxyle présent dans la partie « méroaldéhydique » R—CHO (7). La radioactivité résiduelle, impossible à récupérer par déméthoxylation, pouvait être celle d'un groupement cyclopropanique, ou d'un méthyle latéral (3).

La possibilité de la présence d'un cycle propanique dans les acides mycoliques a déjà été signalée (8) et son importance éventuelle dans la biosynthèse des acides gras ramifiés a été discutée récemment (9).

Les données ci-dessous, obtenues par résonance magnétique nucléaire, prouvent que le cycle propanique existe effectivement dans les esters mycoliques de la souches $H_{37}Ra$ et dans divers autres acides mycoliques de souches humaines et bovine, qui sont les suivants :

1. Mycolates de méthyle de la souche humaine $H_{37}RvSr$, fraction α_2 ([10]);
2. Acides α-mycoliques de la souche humaine Brévannes ([11]);
3. Acides mycoliques du Cord factor de la souche Brévannes ([12]);
4. Acides mycoliques « Anderson » provenant de la collection du regretté R. J. Anderson ([13]), et qui nous ont été fournis par le Professeur J. Cason

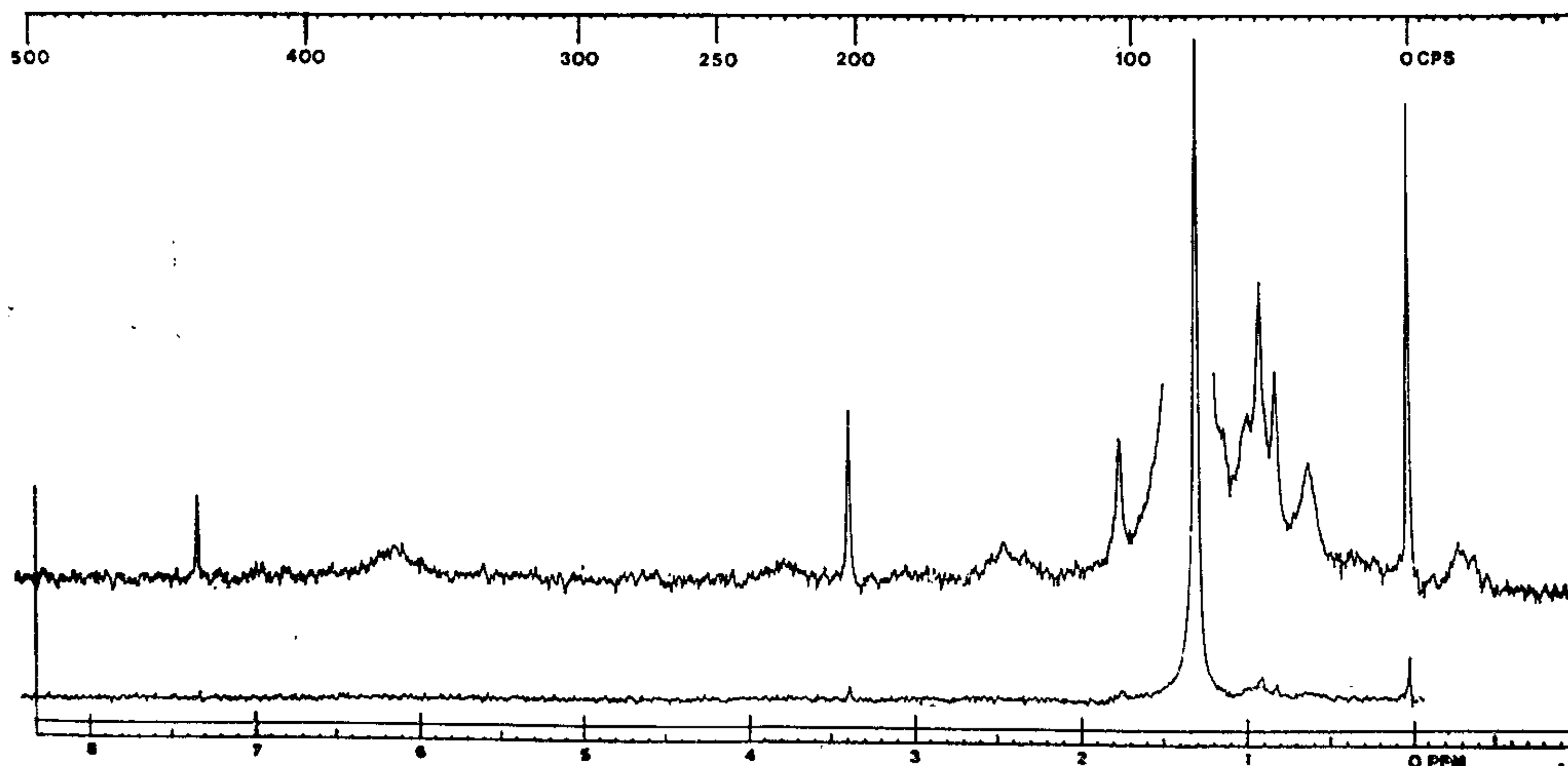


Fig. 1. — Spectre de résonance magnétique nucléaire des acides mycoliques « Anderson ».

(Berkeley). Il s'agit d'une préparation provenant de plusieurs souches humaines;

5. Mycolates de méthyle de la souche bovine Marmorek, F 41-43° ([14]).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ([15]) des esters mycoliques $H_{37}Ra$ radioactifs et des préparations 1 à 5 révèlent tous la présence d'un cycle propanique (—18 et + 37 cycles/s) et d'une groupement méthoxyle (201-202 cycles/s) (*fig.* 1), en plus de celui de la fonction ester méthylique (à 223 cycles/s) dans les esters ([16]). Les signaux observés à —18 et à + 37 cycles/s sont caractéristiques des cycles propaniques [([17]), ([18])]. Pour confirmer cette interprétation, nous avons traité les acides mycoliques « Anderson » par l'acide bromhydrique.

Après barbotage d'un excès de HBr dans une solution chloroformique d'acide mycolique pendant 2 h à la température ordinaire, il a été possible d'isoler un produit dont les bandes cyclopropanes à — 18 et + 36 cycles/s et méthoxyles à 202 cycles/s ont totalement disparu (*fig.* 2). Il est bien connu que l'acide bromhydrique provoque l'ouverture des cycles propaniques [*voir*, par exemple ([19])].

Des cycles propaniques existent également dans les acides α-mycoliques de la souche *M. kansasii* ([20]).

La radioactivité des esters mycoliques après déméthoxylation par HI, ainsi que la présence de cycles propaniques dans tous les esters mycoliques examinés jusqu'ici, sont en faveur d'une incorporation du méthyle de la méthionine dans les cycles propaniques, étant donné que la biosynthèse des cycles propaniques à partir de méthionine-$^{14}CH_3$ a déjà été décrite [([21]), ([22])] dans le cas des acides en C_{17} et C_{19}. L'incorporation simultanée du méthyle de la méthionine dans un groupement méthyle latéral éventuel [*voir* par exemple ([3])] ne peut toutefois pas être exclue.

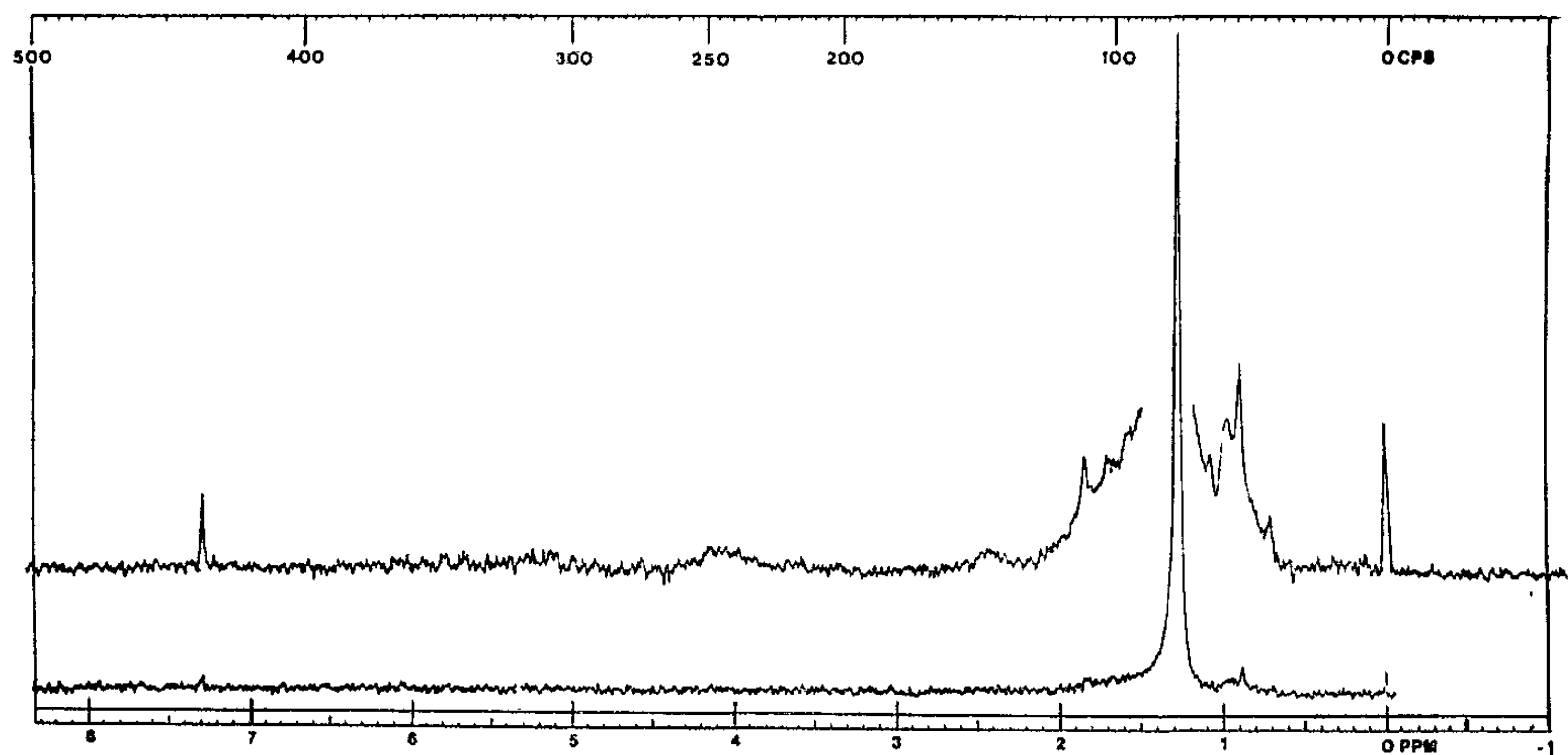


Fig. 2. — Spectre de résonance magnétique nucléaire des acides mycoliques « Anderson » après traitement par l'acide bromhydrique.

Jusqu'ici on avait trouvé des acides cyclopropaniques dans les lactobacilles et dans *E. coli*, etc., et des acides C-alcoylés, comme l'acide tuberculostéarique, dans les Mycobactéries, mais on ne connaissait pas d'espèce bactérienne produisant à la fois ces deux types de substances. La présence simultanée dans une même souche de dérivés —C(—CH_2—)C— (acides mycoliques) et —C(CH_3)—C— (acide tuberculostéarique) rend beaucoup plus probable un rapport biochimique entre ces substances [*voir* ([3]), ([23])].

La présence, dans les acides mycoliques, de cycles propaniques n'avait pas été trouvée auparavant, surtout parce que les analyses élémentaires, trop imprécises pour des molécules de poids moléculaire de 1200 environ, n'avaient pas permis de définir des formules brutes exactes.

La spectrométrie de masse (mesures du Docteur M. Barber sur un appareil MS 9 à introduction directe et à double focalisation) vient de

montrer que les formules brutes des acides mycoliques les plus répandus de *M. tuberculosis* ne sont pas $C_nH_{2n}O_4$, comme nous l'avions pensé jusqu'ici [(8), (11)], mais le plus souvent $C_nH_{2n-4}O_4$ et $C_nH_{2n-2}O_4$. Ceci indique l'existence d'une ou de deux insaturations, ou cycles.

Nous préciserons, dans une prochaine Communication, la localisation des noyaux cyclopropaniques dans ces acides mycoliques, ainsi que d'autres détails de structure.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) 75e Communication sur les constituants des Mycobactéries; 74e Comm., *voir* P. Jollès, D. Samour-Migliore, H. De Wijs et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 1964 (sous presse).

(2) M. Gastambide-Odier, J. M. Delauményy et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 670.

(3) A. H. Etémadi et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 1964 (sous presse).

(4) M. Gastambide-Odier, J. M. Delauményy et E. Lederer, *Chem. and Ind.*, 1963, p. 1285.

(5) W. J. Lennarz, G. Scheuerbrandt et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 664.

(6) J. Asselineau et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 126; A. H. Etémadi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1537.

(7) Un premier cas d'incorporation du groupe méthyle de la méthionine dans un groupement méthoxyle de lipides de Mycobactéries a déjà été signalé à propos du phthiocérol (1).

(8) J. Asselineau et E. Lederer, *Fortschr. d. Chem. org. Naturst.*, 10, 1953, p. 170.

(9) E. Lederer, *Biochem. J.*, 93, 1964, p. 449; *Experientia*, 20, 1964, p. 473; conférence au 6e *Congrès international de Biochimie*, New York, 1964, *I.U.B. Sympos. Ser.* (sous presse).

(10) J. Asselineau et T. Gendre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1226.

(11) A. Aebi, J. Asselineau et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 661; *voir* aussi J. Asselineau, *Les lipides bactériens*, Hermann, Paris, 1962.

(12) H. Noll, H. Bloch, J. Asselineau et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 299.

(13) R. J. Anderson, *Harvey Lectures*, 35, 1939, p. 271; *Fortschr. Chem. org. Naturst.*, 3, 1939, p. 145; *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 225.

(14) H. Ginsburg, *Thèse*, Paris, 1958.

(15) Spectromètre Varian A-60, solvant $CDCl_3$, déplacements chimiques exprimés en cycles par seconde et comptés à partir de la raie du tétraméthylsilane prise comme zéro de référence. Ces mesures ont été effectuées par Mme L. Alais et interprétées par M. A. Gaudemer et le Docteur J. H. Law (Harvard).

(16) L'analyse par chromatoplaques montre que les préparations 1 à 5 sont des mélanges d'esters ou d'acides mycoliques homologues et analogues, dans lesquels il est possible d'identifier des constituants cétoniques, par révélation des chromatogrammes sur couches minces, à la 2.4-dinitrophénylhydrazine.

(17) C. J. Hopkins et H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 775.

(18) H. Goldfine, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 2130.

(19) K. Hofmann, G. J. Marco et G. A. Jeffrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5717.

(20) A. H. Etémadi, A. M. Miquel, E. Lederer et M. Barber, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964 (sous presse).

(21) T. Y. Liu et K. Hofmann, *Biochem.*, 1, 1962, p. 189.

(22) H. Zalkin, J. H. Law et H. Goldfine, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 1242.

(23) G. Jauréguiberry, J. H. Law, J. Mc Closkey et E. Lederer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3587; *Biochemistry*, 3, 1964 (sous presse).

(24) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-02838, ainsi que d'une subvention du Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay, ayant facilité l'achat de radioéléments.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité des hexa-N-alcoyldigermoxanes.* Note (*)
de M. **Hubert Bouissou**, Mme **Denise Caujolle**, M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Catherine Voisin**, présentée par M. René Fabre.

Les effets biologiques des dérivés oxygénés des germanes aliphatiques sont inconnus; l'oxyde de diméthylgermanium $(CH_3)_2$ GeO paraît seul avoir été étudié chez le Hamster et le Lapin ([1]), sa toxicité serait très réduite.

Il nous a paru intéressant de rechercher les effets d'agressivité des hexaalcoyldigermoxanes symétriques de type



$$R_3Ge—O—GeR_3$$

et de confronter leurs caractéristiques de toxicité avec celles des tétraalcoylgermanes de type R_4Ge correspondants, que nous avons précédemment définies [([2]), ([3])]. A cette fin, des essais ont été entrepris sur rats et souris suivant les techniques déjà explicitées ([2]), grâce à des N-alcoyldigermoxanes très purs (préparés par M. Van der Kerck d'Utrecht), en utilisant les voies intrapéritonéale (I. P.), intraveineuse (I. V.) ou entérale (P. O.).

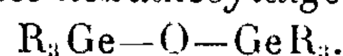
Les alcoyldigermoxanes supérieurs (butyl, amyl, hexyl) ne présentent qu'une toxicité réduite, trop faible pour pouvoir être précisée, par administration unique entérale ou intraveineuse; par voie intrapéritonéale, les doses infraléthales sont supérieures à 8 g/kg pour la Souris, à 4 g/kg pour le Rat.

L'ensemble des alcoyldigermoxanes étudiés présente surtout à l'égard du Rat une toxicité maximale pour le terme éthyl, le terme propyl est moins toxique que le terme méthyl (*cf.* tableau ci-joint); la toxicité décroît à mesure qu'augmente la richesse carbonée (essais sur 1 560 souris et 2 340 rats).

Dans la série d'essais par voie intrapéritonéale, les temps de crise passent par une valeur minimale pour le terme éthyl et augmentent régulièrement avec la masse moléculaire. Ces temps de crise T, courts pour le terme éthyl, sont élevés pour les termes en C_4 (T = 4 à 7 jours), C_4, C_5 (T = 10 à 20 jours) et C_6. Seul de la série, le terme en C_2 peut à dose suffisante par voie intrapéritonéale déterminer une mort foudroyante : + à 0,10 g/kg, il tue 90 % des rats en moins de 1 h. Les homologues supérieurs, même aux doses déterminant plus de 50 % de mortalité au 30e jour, peuvent ne provoquer les premiers exitus qu'au-delà du 3e jour.

Des données analogues se retrouvent avec les stannanes et les germanes. Le maximum de toxicité pour le terme en C_2 et l'allongement des temps de crise pour les termes supérieurs constituent une caractéristique des organométalliques du groupe IV B de la classification périodique.

Toxicité des hexaalcoyldigermoxanes



$R_3Ge—O—GeR_3$.

(Doses en grammes par kilogramme.)

Valeurs de R.		Voies d'administration.	DL_{50} en 24 h.	Temps de crise.	Dose infraléthale.	DL_{50} limite.	Dose toujours mortelle.
CH_3.	Rat.	P. O.	0,41	7 jours	0,10	0,21	0,47
		I. P.	0,23	6 »	0,13	0,18	0,20
		I. V.	0,195	5 »	0,13	0,18	0,25
	Souris	P. O.	0,39	6 »	0,12	0,24	0,47
		I. P.	0,23	4 »	0,10	0,13	0,17
C_2H_5	Rat.	P. O.	0,11	24 h	0,05	0,11	0,34
		I. P.	0,03	24 »	0,02	0,03	0,10
		I. V.	0,04	24 »	0,02	0,04	0,10
	Souris.	P. O.	0,65	24 h	0,20	0,65	1,50
		I. P.	0,11	12 »	0,07	0,11	0,26
C_3H_7	Rat.	P. O.	3,50	24 h	1,74	3,50	>5,66
		I. P.	2,65	3 jours	1,00	2,27	4,00
		I. V.	4,66	9 »	2,00	3,35	5,04
	Souris.	P. O.	7,38	24 h	2,00	7,38	9,50
		I. P.	7,43	36 »	2,83	6,80	>8,00

La duplication de la molécule des germanes à la faveur d'un pont oxydique agit comme un facteur d'accroissement de la toxicité, — lié à la réactivité de la liaison ≡Ge—O—, supérieure à celle de la liaison carbone-germanium. Ce facteur d'accroissement est général, — le Rat demeurant plus sensible que la Souris —, pour tous les termes de la série.

La symptomatologie de l'intoxication par les alcoyldigermoxanes est très voisine de celle réalisée par les alcoylgermanes homologues.

Les examens anatomopathologiques (740 animaux), en proportion sensiblement égale pour les deux sexes, ont porté sur des sujets succombant à des intoxications aiguës ou sacrifiés de 2 à 50 jours après l'agression.

Les animaux succombant à des intoxications aiguës présentent des phénomènes congestifs dans tous les viscères et des lésions rénales accentuées (tubulopathie proximale étendue); quelques animaux sont porteurs de nécroses organiques disséminées en rapport avec le shock.

Les animaux sacrifiés quelques jours après l'agression, en sus de lésions viscérales atypiques, présentent des modifications spléniques, avec hyperplasie des corpuscules de Malpighi et surtout des infiltrats polymorphes dans la pulpe rouge (foyers d'hématopoïèse lymphocytiques et

myélocytiques); ces infiltrats peuvent apparaître par toute voie d'administration même à doses inférieures aux infraléthales, ils sont plus constants et plus importants après administration intraveineuse.

Surtout chez le Rat, les modifications spléniques sont précoces et durables; tandis que les lésions viscérales atypiques rétrocèdent assez rapidement, l'hyperplasie splénique persiste au-delà du 20e jour et parfois même du 40e.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) E. G. Rochow et B. M. Sindler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1218.

(2) F. Caujolle, D. Caujolle et H. Bouissou, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 551.

(3) F. Caujolle et D. Caujolle, *Congrès de l'A. F. A. S.*, Section de Pharmacologie, Lille, 1964.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S., Toulouse.*)

IMMUNOLOGIE. — *L'adsorption des anticorps sur des cellules ganglionnaires normales employée comme méthode sensible pour déceler ces anticorps.* Note (*) de M. **Alain Bussard**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'examen de techniques récentes de détection des immunocytes *in vitro* par agglutination a permis de montrer que ces techniques ne mettaient pas en évidence seulement des cellules produisant des anticorps, mais surtout des cellules ayant fixé, soit des anticorps circulants, soit des anticorps produits au cours de la culture par un petit nombre de cellules actives.

Il ne nous paraît donc pas possible d'employer ces techniques pour dénombrer les cellules produisant effectivement des anticorps *in vitro*. Par contre, ces techniques, grâce à leur grande sensibilité, doivent permettre de détecter de très petites quantités d'anticorps dans un milieu.

L'étude individuelle *in vitro* des cellules productrices d'anticorps est un objectif essentiel des immunologistes. De grands progrès ont été faits récemment dans cette direction par la mise au point de microtechniques utilisant des cellules isolées en gouttes [Attardi et coll. (1), Nossal (2)]. Néanmoins ces méthodes, pour précises et quantitatives qu'elles soient, ne permettent que l'examen d'un très petit nombre de cellules au total (10^2, par exemple) et ne s'appliquent donc pas aux populations cellulaires ne comportant qu'une faible proportion de cellules productrices d'anticorps (10^{-4}, par exemple).

Une autre méthode, destinée à dénombrer et identifier les cellules productrices d'anticorps par l'emploi de la réaction d'hémolyse locale en gel, a récemment été imaginée par deux groupes d'auteurs travaillant indépendamment, Jerne (3) et Ingraham [(4), (5)], avec des modalités un peu différentes. Cette méthode permet à la fois d'examiner un grand nombre de cellules en peu de temps (10^7 cellules en quelques heures) et d'observer individuellement chacune des cellules productrices d'anticorps. L'emploi de cette méthode s'est rapidement répandu [Sterzl (6), Berglund (7), etc.] et a déjà permis d'aborder certains des principaux problèmes relatifs au mécanisme de la biosynthèse des anticorps.

L'agglutination, *in vitro*, de bactéries ou de globules rouges par les cellules spléniques ou ganglionnaires d'animaux immunisés par ces antigènes figurés a été décrite, depuis un certain temps déjà, par Hayes et coll. (8), Moeschlin et coll. (9) et Reiss et coll. (10). Récemment, Zaalberg (11) a proposé d'appliquer cette méthode au dénombrement des cellules productrices d'anticorps dans une population cellulaire donnée, soulignant que cette technique serait plus sensible que celle d'hémolyse locale en gel. Depuis lors, Nota et coll. (12) ont décrit une méthode semblable et ont proposé le nom de « cyto-adhérence » pour le phénomène mis en jeu.

Il nous a paru utile de vérifier expérimentalement si chaque cellule blanche entourée d'un agglomérat de globules rouges de mouton (G. R. M.), dans la technique d'agglutination *in vitro* (11), était réellement productrice

d'anticorps. A cette fin, des cellules de ganglions poplités de lapins normaux ont été mises en présence d'immunsérums de lapins anti-G. R. M. ou de milieux de culture de cellules ganglionnaires de lapins anti-G. R. M. Après trois lavages successifs, ces cellules ont été mises en contact, suivant la technique de Zaalberg, avec des G. R. M.

TABLEAU I.

Nombre de cellules donnant des agglutinats en milieu liquide ou une hémolyse locale en gel.

Nos des expériences.	Cellules.	Milieu d'incubation.	Pourcentage de cellules donnant une agglutination.	Pourcentage de cellules donnant une plaque d'hémolyse.
1	Cellules d'un lapin normal E 25	199 (1) + LA (2) + 10 % sérum anti-G.R.M.	–	0
2 a	Id. E 37	199 + LA + sérum normal	0	–
2 b	Id. E 37	Id. + 10 % sérum anti-G.R.M.	3,75	–
3 a	Id. E 38	199 + LA + 10 % sérum anti-G.R.M.	3,3	–
3 b	Id. E 38	199 + LA + 50 % milieu de culture de cellules actives	7,8	–
4	Id. E 39	199 + LA + 50 % milieu de culture de cellules actives	12,3	–
5 a	Id. E 41	199 + LA + 10 % sérum normal	0	0
5 b	Id. E 41	199 + LA + milieu de culture de cellules actives	5	0
6	Id. E 42	199 + LA + milieu de culture de cellules actives	4,8	0
7 a	Cellules d'un lapin immunisé	199 + LA + sérum normal	–	0,008
7 b	Cellules d'un lapin immunisé	199 + LA + 10 % sérum G.R.M.	–	0,008

(1) 199, milieu de Morgan.
(2) LA, liquide amniotique de veau (10 %).

On voit clairement [tableau I], d'après les résultats des expériences 2 *b*, 3, 4, 5 *b* et 6 que l'agglutination qui se produit autour des cellules blanches normales est due à l'adsorption, sur la surface de ces cellules, d'anticorps se trouvant dans le milieu; en effet, ces cellules proviennent de lapins normaux, non immunisés contre les G. R. M. et ne produisant pas d'anticorps. D'ailleurs, après avoir été mises en présence d'un milieu sans anticorps, ces cellules ne provoquent aucune agglutination (exp. 2 *a* et 5 *a*).

La technique d'hémolyse en gel, par contre, ne donne lieu à aucun témoin faussement positif (exp. 1, 5 *b* et 6). Lorsqu'il s'agit d'une population cellulaire très peu active, le contact préalable de ces cellules avec un immunsérum ne provoque aucun changement du nombre des cellules productrices

de plaques d'hémolyse (exp. 7 *a* et 7 *b*). Il est vraisemblable que ceci est dû au fait que, dans la technique en gel, il faut qu'une certaine quantité d'anticorps soit synthétisée avant qu'une concentration locale suffisante permette d'obtenir la lyse des globules rouges environnants. Lorsqu'il s'agit, comme dans nos témoins, d'anticorps adsorbés par la cellule mais non synthétisés puis libérés, ceux-ci ne diffusent pas dans le gel et l'hémolyse n'a pas lieu.

En conséquence, l'interprétation que nous proposons pour l'agglutination par « cyto-adhérence » est la suivante; les cellules blanches ayant agglutiné les G. R. M. sont de deux catégories : une petite proportion d'individus réellement producteurs d'anticorps et une grande proportion de cellules ayant passivement fixé les anticorps sécrétés dans le milieu par la première catégorie de cellules ou les anticorps circulants dans l'organisme. Ceci expliquerait que la sensibilité apparente des deux techniques soit si considérablement différente.

Il ne nous paraît pas possible, en conséquence, d'utiliser la méthode d'agglutination par « cyto-adhérence » pour dénombre les cellules productrices d'anticorps dans une population cellulaire.

Néanmoins, ce phénomène de cyto-adhérence — qui n'est autre que celui découvert par Sorkin et coll. ([13]) et dénommé par lui : fixation des « anticorps cytophiles » — est intéressant à plusieurs titres. D'une part, il semble que ce soit un phénomène lié à la vie et au métabolisme des cellules normales fixant les anticorps; en effet, le traitement des cellules par le CNK à 10^{-2} M pendant 1 h avant le contact des cellules avec des anticorps inhibe complètement la cyto-adhérence. De même, le maintien des cellules en culture (3 h à 37°) avant l'adjonction d'anticorps, qui diminue le nombre de cellules viables (test du bleu Trypan) diminue dans la même proportion l'effet de cyto-adhérence.

D'autre part, ce phénomène, s'il ne permet pas, d'après nous, de dénombrer les cellules productrices d'anticorps, doit permettre, par contre, grâce à sa grande sensibilité, de détecter des anticorps formés en très petite quantité dans un sérum ou un milieu de culture.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) G. Attardi, M. Cohn, K. Horibata et E. Lennox, *J. Immunol.*, 92, 1964, p. 335.
([2]) G. J. V. Nossal, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 39, 1958, p. 544.
([3]) N. K. Jerne et A. A. Nordin, *Science*, 140, 1963, p. 405.
([4]) J. Ingraham, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5005.
([5]) J. Ingraham et A. Bussard, *J. Exp. Med.*, 119, 1964, p. 667.
([6]) J. Sterzl et L. Mandel, *Folia Microbiol.*, 1, 1964, p. 173.
([7]) K. Berglund, *Nature* (London), 204, 1964, p. 89.
([8]) S. P. Hayes, T. F. Dougherty et L. P. Gebhardt, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 76, 1951, p. 466.
([9]) S. Moeschlin et B. Demiral, *Klin. Wchnschr.*, 30, 1952, p. 827.
([10]) E. Reiss, E. Mertens et W. E. Ehrich, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 74, 1950, p. 732.
([11]) O. B. Zaalberg, *Nature* (London), 202, 1964, p. 1231.
([12]) N. R. Nota, M. Liacopoulos-Briot, C. Stiffel et G. Biozzi, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1277.
([13]) E. Sorkin, J. M. Rhodes et S. V. Boyden, *J. Immunol.*, 86, 1961, p. 101.

(*Institut Pasteur et C. N. R. S., Paris.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 NOVEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie d'un Ouvrage dont je suis l'auteur intitulé *La Thermodynamique de la particule isolée* (*ou Thermodynamique cachée des particules*) qui vient d'être édité par la Maison Gauthier-Villars.

Dans cet Ouvrage, poursuivant la réinterprétation de la Mécanique ondulatoire que j'ai entreprise depuis plusieurs années, j'ai tenté d'interpréter l'intervention constante des probabilités en Mécanique ondulatoire en supposant que toute particule microphysique, même quand elle nous paraît isolée, est en réalité en continuelle interaction avec un milieu caché qui remplit ce que nous nommons le vide. En m'appuyant sur des notions de Thermodynamique relativiste, je propose d'interpréter l'intervention des probabilités en Mécanique ondulatoire par des fluctuations tout à fait analogues à celles qu'on rencontre dans la Mécanique statistique de Boltzmann-Gibbs.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Jacques Bourcart** : *Problèmes soulevés par la géographie du fond de la Méditerranée* (Estratto dal Giornale di Geologia), et *Résultats scientifiques des campagnes de la « Calypso »*, par Eloi Klimek et lui-même;

— par M. **Pierre Lépine**, un Ouvrage intitulé : *Manuel des inoculations et prélèvements chez les animaux de laboratoire*. Il s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie des Sciences un livre intitulé : *Manuel des inoculations et prélèvements chez les animaux de laboratoire* [1], où avec MM. Cadillon et Chaumont, nous décrivons et illustrons les manipulations opératoires courantes sur les animaux de laboratoire.

Toute expérimentation animale comporte des techniques opératoires qui, pour être la plupart du temps fort simples, n'en demandent pas moins à être correctement exécutées pour fournir des renseignements valables.

L'expérience du Service des Virus de l'Institut Pasteur nous a montré que les nouveaux venus à la pratique du laboratoire ont besoin d'apprendre

à manipuler les animaux et qu'il nous faut à notre tour leur enseigner dans cette discipline les méthodes que nous avons, autrefois, apprises de nos aînés ou mises au point. C'est ainsi qu'est progressivement née l'idée d'un Manuel simple, facile à consulter, court mais clair et abondamment illustré de schémas qui permettrait à l'opérateur parfois improvisé de connaître ou de retrouver les bases techniques qui assureront le succès de son intervention. Mais sa mise en œuvre a demandé beaucoup d'efforts. Elle eut été impossible sans le concours apporté par le Docteur Jacques Cadillon, dont les talents de photographe et de dessinateur se sont superbement employés à l'exécution de tous les schémas qui illustrent le manuel. Quant à Louis Chaumont, préparateur du Service des Virus, la perfection de sa technique et la contribution qu'il a apportée à plusieurs d'entre elles ont fait de lui l'artisan principal de cette réalisation.

Nous avons avant tout visé à la clarté et à la concision. Les illustrations occupent plus de place que le texte dans ce petit livre qui n'a d'autre prétention que d'être un aide-mémoire destiné à traîner sur la table du laboratoire pour être feuilleté quand le besoin s'en fera sentir. Il résume une longue expérience pratique dont il souhaite faire bénéficier tous ceux, virologistes ou non, qui ont à pratiquer des interventions sur l'animal.

— par M. **Jean Dufay** : *Introduction to astrophysics : The stars*, traduit du français, par Owen Gingerich.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Aspects théoriques et industriels de la Lyophilisation* publié sous la direction de Louis Rey.

2° Commissariat à l'Énergie Atomique. Rapport C. E. A. n° 2438 : *Contribution à l'étude thermodynamique des oxydes non stœchiométriques* UO_{2+x} *et* FeO_{1+x}, par Paul Gerdanian (Thèse, Paris). Rapport C. E. A. n° 2456 : *Études d'interactions faisceau-plasma en la présence d'un champ magnétique*, par Claude Étievant (Thèse, Paris).

(1) P. Lépine, J. Cadillon et L. Chaumont, *Manuel des inoculations et prélèvements chez les animaux de laboratoire*, Masson et Cie, Paris, 1964, 1 volume, 119 pages avec 140 illustrations.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Alfred Blalock, *Associé étranger*, par M. de Gaudart d'Allaines.

Alfred Blalock est décédé à l'âge de 65 ans, le 5 septembre 1964. Vous l'aviez élu Associé étranger parce qu'il a été le fondateur de la chirurgie du cœur.

La carrière d'Alfred Blalock offre une très remarquable unité. C'est l'exemple de ce que peut accomplir un chirurgien, excellent technicien, possédant une instruction étendue mais surtout rompu depuis les débuts de sa carrière à la Recherche scientifique et doué de qualités d'observation et de réflexion exceptionnelles.

Tout naturellement, dès ses débuts, Blalock publie des travaux en chirurgie générale, dont je citerai ceux sur les affections des voies biliaires, sur la tuberculose pulmonaire et les opérations de thoracoplastie et surtout une série d'articles originaux sur l'affection alors peu connue qu'est la myasthénie en relation avec les tumeurs du thymus.

Mais, en même temps qu'il poursuit sa carrière en chirurgie générale, Blalock très rapidement s'oriente vers la recherche expérimentale et, à partir de 1925 dès l'âge de 26 ans, il publie une série importante de documents nés de ses travaux expérimentaux.

La somme de ces travaux de Recherche est considérable : près des trois quarts des 228 livres ou articles qu'il a publiés.

Les moyens de recherche il les trouve d'abord à l'École de Médecine de l'Université Vanderbilt dont de 1925 à 1941, il gravit les différents échelons jusqu'au professorat. En 1941, il est nommé professeur et chirurgien en chef du Johns Hopkins Hospital de Baltimore. A partir de cette date, il va pouvoir donner sa pleine mesure, trouvant au Johns Hopkins Hospital un grand service de chirurgie, des assistants remarquables et un des meilleurs laboratoires expérimentaux des États-Unis. Il les animera jusqu'à sa mort en 1964.

Les recherches expérimentales d'Alfred Blalock très rapidement s'orientent vers l'étude du système cardiovasculaire le préparant ainsi à la découverte de la chirurgie du cœur. Parmi les travaux les plus remarqués je citerai les principaux :

De nombreuses études sur le choc traumatique ou postopératoire.

L'étude longuement poursuivie du débit cardiaque et de sa mesure en rapport avec l'anesthésie, l'anoxie et l'hémorragie.

La mesure et les variations de la saturation oxygénée du sang.

Enfin d'étude de l'hypertension artérielle et de ses facteurs étiologiques en particulier du facteur rénal.

Entre 1940 et 1944, Alfred Blalock inaugure la chirurgie du cœur. A la base de cette découverte, trois éléments essentiels :

Quinze ans de travail expérimental assurant une base physiologique solide, une idée née d'une observation fortuite, un remarquable talent d'opérateur.

L'histoire de cette découverte vaut d'être détaillée. Elle montre combien un chirurgien connaissant par avance la physiologie cardiaque, sachant voir, observer et conclure, arrive au but vers lequel le portaient de longues heures de travail clinique et expérimental.

L'opération princeps de Blalock fut faite pour la maladie bleue. Tout le monde sait aujourd'hui que la maladie bleue est due à l'insuffisance d'oxygénation du sang causée par un retrécissement de l'artère pulmonaire, élément essentiel de la malformation congénitale appelée tétralogie de Fallot.

Miss Helen Taussig chef du service de pédiatrie au Centre Harriet Lane de Baltimore avait l'occasion de voir un grand nombre d'enfants bleus. Elle put un jour examiner les pièces d'autopsie d'un enfant mort des suites d'une tétralogie de Fallot. Le cœur présentait les malformations typiques de cette affection, mais, fait curieux, le sujet n'était pas bleu. Or à la malformation classique était surajoutée la persistance du canal artériel qui fait communiquer chez le fœtus l'aorte et l'artère pulmonaire. Loin de reléguer cette observation comme un hasard banal et sans intérêt, Alfred Blalock et Helen Taussig étudient la question et en tirent les conclusions. Il faut reprendre le sang en excès dans la grande circulation aortique et le faire refluer dans l'artère pulmonaire insuffisamment irriguée.

Cette opération, Blalock l'avait déjà réalisée expérimentalement dans le but de créer pour l'étudier une hypertension artérielle pulmonaire, mais il mit encore plus de deux années d'expérimentation avant d'oser l'appliquer à un cas humain.

Dans notre métier, le passage de l'expérimentation à l'opération humaine est toujours un moment solennel et angoissant. Il a fallu à Blalock un singulier courage pour entreprendre la première opération humaine de la maladie bleue. Il s'agissait d'un enfant de 2 ans, né avant terme, très bleu, d'aspect misérable, vivant sous oxygène depuis sa naissance. C'était, en terme de métier, un très mauvais cas, voué à une mort rapide.

Malgré les réticences de son entourage qui juge l'opération impossible et déraisonnable, Blalock le 29 novembre 1944 opère l'enfant. Celui-ci supporte l'opération et une transformation spectaculaire récompense l'opérateur.

Le 30 mars 1945, six enfants bleus avaient été opérés avec succès. Le 19 mai 1945 dans un article du Journal of American Medical Association, Alfred Blalock et Helen Taussig relatent ces premiers résultats de chirurgie cardiaque.

L'opération de Blalock fit rapidement le tour du monde, sauvant de très nombreux enfants mais aussi, et c'est capital, inaugurant la chirurgie du cœur dont on connaît le développement prodigieusement rapide. En effet, des travaux expérimentaux et des réussites opératoires de Blalock, on apprit que le cœur, organe réputé jusqu'alors intangible, était parfaitement résistant à l'agression opératoire pourvu qu'on respecte les règles de sa vie physiologique que Blalock avait étudiées dans ses travaux expérimentaux.

Certes depuis cette date de 1945, d'autres opérations ont été réglées et utilisées contre la maladie bleue mais l'opération de Blalock demeure

toujours telle qu'il l'a décrite et est utilisée avec succès dans des cas encore nombreux de tétralogie de Fallot.

Je ne saurais être complet dans l'énoncé des travaux d'Alfred Blalock; qu'il me suffise de dire que le succès mondial de son opération n'a pas ralenti, bien au contraire, l'activité scientifique de son auteur. Dans de nombreuses publications ultérieures, il a étudié la thérapeutique chirurgicale d'autres affections du cœur congénitales ou acquises.

Voici une étude sur l'opération de la persistance du canal artériel. Pour la communication interauriculaire, il a montré comment on peut créer expérimentalement cette malformation et exposé les idées sur son traitement. Il a inventé une opération pour la transposition des gros vaisseaux de la base du cœur. Parmi d'autres travaux enfin, je citerai ceux sur le traitement chirurgical du retrécissement mitral, sur l'occlusion des artères coronaires dans l'angine de poitrine; enfin, en dernier lieu, la technique du massage cardiaque par la voie externe, pratique dont la diffusion a contribué à traiter avec succès de nombreux cas de syncope par arrêt du cœur.

Les travaux de Blalock et sa renommée mondiale lui ont valu les plus flatteuses distinctions. Vous l'aviez élu associé étranger en 1955, et il était dès 1947 Chevalier de la Légion d'Honneur. De très nombreux pays lui avaient rendu les mêmes hommages.

Il me faut dire en conclusion combien est imparfait l'éloge nécrologique d'un médecin quand il ne s'accompagne pas du caractère humain de ce dernier.

En effet elle peut devenir cruelle et dangereuse la logique impitoyable des travaux expérimentaux quand on les applique à l'homme sans le souci et le guide du principe de l'Humanité.

Et c'est l'honneur d'Alfred Blalock d'avoir été au début et avant tout, un chirurgien, un clinicien, un homme.

Il faut l'avoir vu en 1947 quand il est venu chez moi, à l'Hôpital Broussais, nous enseigner ses méthodes et sa technique. Profondément consciencieux, largement ouvert aux idées, aux questions, aux critiques, faisant œuvre de clinicien et d'opérateur, il avait en quelque sorte laissé derrière lui son immense effort expérimental, pour ne s'occuper que du malade. Il a donné l'exemple d'un homme profondément conscient de son métier dont l'essentiel et le plus beau est de guérir.

Dans une monographie publiée en 1956 « Nature of Discovery » La Nature de la Découverte, il a défini les principes, les règles et la conduite de la Recherche scientifique tels qu'il les a appliqués : véritable testament du savant et du médecin.

Alfred Blalock a inventé la chirurgie du cœur, immense domaine qui s'étend tous les jours. Il en a fixé les principes et les règles physiologiques

essentielles à l'aide de longs travaux expérimentaux. Il a réalisé la première opération humaine parce qu'il était médecin avant tout, soucieux de guérir en évitant le maximum de danger. Ces deux aspects de son œuvre demeurent un exemple pour ceux qui suivent.

DÉLÉGATIONS.

MM. **Gaston Dupouy**, **Jean-Jacques Trillat**, **Jean Wyart** et **Jean Laval** sont désignés pour représenter l'Académie à l'*International Conference on electron diffraction and the nature of defects in crystals* qui aura lieu à Melbourne (Australie) du 16 au 21 août 1965, sous les auspices de l'**Académie australienne des sciences** et de l'**Union internationale de cristallographie.**

A 16 h l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

Est approuvée la composition d'un Comité français de l'I.N.Q.U.A.. soumis à l'Académie. Ce Comité comprendra : MM. **Jean Piveteau**, **Camille Arambourg**, **Lucien Plantefol** Mlle **Henriette Alimen**, MM. **Pierre Bellair**, **Frank Bourdier**, **Jean Dresch**, Mmes **François Ters**, **Roger Van Campo**.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur la synchronisation.*

Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette Note se rapporte à la théorie de la synchronisation par la méthode stroboscopique.

Au lieu du procédé classique [1], nous partirons de l'équation différentielle (e.d.)

$$\text{(A)} \qquad \ddot{x} + (a + bx^2)\,\dot{x} + \omega^2 x = e\cos t,$$

où a, b et e sont des petites constantes; $b > 0$, $e > 0$, $a < 0$. Avec ce choix de signes le premier membre de (A) représente un système autoexcitateur (e.d. de Van der Pol) tandis que le deuxième membre est l'excitation hétéropériodique extérieure. En posant $\omega^2 = 1 + \gamma$; $|\gamma| \leq 1$, on voit que le problème de la synchronisation est mis en équation de cette façon.

Il est préférable de commencer cette étude en supposant d'abord $\gamma = 0$; c'est la résonance de l'ordre 1 sans que la synchronisation soit mise en jeu pour le moment.

A cette équation (A) (avec $\omega^2 = 1$) on appliquera la transformation stroboscopique; comme cette dernière a été traitée dans un nombre de travaux antérieurs [2], nous indiquerons directement le système stroboscopique dans ce cas

$$\text{(B)} \qquad \frac{dr}{d\tau} = -\sigma(r^3 + pr + q\sin\varphi) = \mathrm{R}(r, \varphi); \qquad \frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{E}}{r}\cos\varphi = \Phi(r, \varphi)$$

où les variables sont

$$r = \sqrt{x^2 + \dot{x}^2} = \sqrt{x^2 + y^2}; \qquad \psi = \operatorname{arc\,tg}\frac{y}{x}; \qquad x = r\cos\psi; \qquad y = r\sin\psi;$$

l'angle ψ n'intervient que par la valeur φ, la phase, qui représente ψ à 2π près. Les constantes sont ici :
$\mathrm{A} = a/\mu$; $\mathrm{B} = b/\mu$; $\mathrm{E} = e/\mu$, μ étant le paramètre dans la solution par la série des puissances de μ; $\sigma = \mathrm{B}/8$; $q = 4\mathrm{E}/\mathrm{B} = 4e/b$; $p = 4\mathrm{A}/\mathrm{B} = 4a/b$; τ est le « temps stroboscopique » ($d\tau \cong 2\pi\mu$).

Il est à rappeler que la méthode consiste à remplacer l'étude du mouvement périodique stationnaire de (A) dans le plan (x, y), — le plan ψ —, par le problème plus simple, à savoir : l'étude d'équilibre de l'image stroboscopique dans le plan (r, φ) le plan (φ).

Si $\omega^2 = 1$ et $p < 0$ (puisque $a < 0$, $b > 0$, l'équation caractéristique du système (B) est

$$S^2 + \left[\sigma(3r_0^2 - p) + \frac{E}{2r_0}\right] S + \sigma(3r_0^2 - p)\frac{E}{2r_0} = 0, \tag{C}$$

où nous écrivons $-p$ au lieu de $-|p|$ et indiquons par l'indice o les valeurs stationnaires. Nous étudierons seulement le cas où le trinome cubique dans (B) n'a qu'une seule racine réelle ([3]); dans ce cas on montre aisément que $(3r_0^2 - p) > 0$. On voit ainsi que le point singulier (plan φ) est soit un nœud soit un foyer stables et non un col. Dans ce cas $(\omega^2 = 1)$ $\cos\varphi = \cos\varphi_0 = 0$; $\sin\varphi = \sin\varphi_0 = +1$.

Prenons maintenant le cas de $\omega^2 = 1 + \gamma$, $\gamma \ll 1$ ce qui est bien le cas de la synchronisation. Le calcul reste le même avec la seule différence que la deuxième équation (B) sera maintenant de la forme

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{1}{2}\frac{E}{r}\cos\varphi - \frac{\Gamma}{2} = \Phi(r, \varphi); \qquad \Gamma = \frac{\gamma}{\mu}. \tag{D}$$

On a ainsi pour le point singulier $\cos\varphi_0 = \Gamma r_0/E$; $\sin\varphi_0 = \sqrt{1 - (\gamma^2\Gamma_0)/e^2}$ et l'équation caractéristique s'écrit :

$$S^2 + \left[\sigma(3r_0^2 - p) + \frac{E}{2r_0}\sin\varphi_0\right] S + \frac{\sigma E}{B r_0}\left[(3r_0^2 - p)\sin\varphi_0 - \frac{4e}{br_0}\cos^2\varphi_0\right] = 0, \tag{E}$$

Remarquons que la phase φ est réelle si $\gamma \leq e/r_0$; sinon, il n'y a pas de synchronisation. Le troisième terme de (E) peut maintenant s'annuler pour γ suffisamment grand; il suffit de remplacer $\sin\varphi_0$ et $\cos^2\varphi_0$ par leurs valeurs pour obtenir une équation carrée en γ^2 qui a toujours une racine réelle positive. Remarquons que le troisième terme de (E) est en même temps le Jacobien $J = R_r\Phi_\varphi - R_\varphi\Phi_r$. On voit ainsi que le calcul ci-dessus ne s'applique plus si $J = 0$; cela se traduit par l'apparition du col dans le plan φ. Physiquement cela se manifeste par la disparition de la synchronisation avec l'apparition de battements entre les oscillations auto-périodiques et hétéro-périodiques.

On voit que ce procédé permet de retrouver toutes les circonstances connues du phénomène y compris la détermination quantitative de γ_{crit}.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) B. VAN DER POL; *Phil. Mag.*, 43, 1922; A. ANDRONOV et A. WITT, *Arch. für Electr.*, 24, 1930.

([2]) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1417; 232, 1951, p. 1060 et 2179; 234, 1952, p. 292; 240, 1955, p. 1508 et 2482; *Cahier de Physique* n° 119, juillet 1960, p. 257-278.

([3]) N. MINORSKY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4130.

(*Istituto Matematico « U. Dini »*,
Viale Morgagni, 67/100 *Firenze*, *Italia*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Le problème limite central pour les systèmes aléatoires à liaisons complètes.* Note (*) de M. **Harry Cohn**, présentée par M. Paul Lévy.

L'auteur établit plusieurs propriétés relatives au comportement asymptotique des lois des sommes normées de variables aléatoires attachées à un système à liaisons complètes. Le théorème 1.1 montre que le comportement asymptotique de ces sommes est identique, sous certaines conditions, au comportement asymptotique des sommes qui correspondent au processus stationnaire attaché au système à liaisons complètes donné. Le théorème 2.1 étend ce résultat au cas des variables dépendantes d'un type plus général.

1. Soient $(X, \mathcal{F})$ et $(W, \mathcal{V})$ deux espaces mesurables et pour chaque $x \in X$ soit $u(.\,; x)$ une application de W dans lui-même. Posons

$$X^{(n)} = \prod_{j=1}^{n} X_j, \qquad X_j = X, \qquad (1 \leq j \leq n,\ n \in N^* = \{1, 2, \ldots\};\ \mathcal{F}^{(n)});$$

la σ-algèbre produit correspondant à $X^{(n)}$;

$$u(.\,; x^{(n)}) = u(.\,; x_n) \circ \ldots \circ u(.\,; x_1) \text{ pour } x^{(n)} = (x_1, \ldots, x_n) \in X^{(n)};$$

$B(W, \mathcal{V})$ l'espace de Banach des fonctions φ définies sur W réelles bornées et $\mathcal{V}$-mesurables avec la norme usuelle $\| \varphi \| = \sup_{c \in W} | \varphi(c) |$. Nous supposons que

$$\{ (c, x^{(n)}) : u(c\,; x^{(n)}) \in \mathcal{V} \} \in \mathcal{V} \times \mathcal{F}^{(n)}$$

pour chaque $V \in \mathcal{V}$ et $n \in N^*$.

Soit P une fonction définie sur $W \times \mathcal{F}$ telle que $P(c;\,.)$ soit une probabilité sur $\mathcal{F}$ pour chaque $c \in W$ et $P(.\,; A) \in B(W, \mathcal{V})$ pour chaque $A \in \mathcal{F}$.

D'après ([5]), la famille d'applications $(u(.\,; x))_{x \in X}$ et la fonction P déterminent un système aléatoire homogène à liaisons complètes ([8]). Pour chaque $c \in W$ il existe un champ de probabilité $(\Omega, \mathcal{K}, P_c)$ et une suite de variables aléatoires $(\xi_n)_{n \in N^*}$ sur Ω et à valeurs dans X tels que

$$P_c(\xi_1(\omega) \in A) = P(c; A),$$

$$P(\xi_{n+1}(\omega) \in A \mid \xi_j,\ 1 \leq j \leq n)_{\xi_j(\omega) = x_j} = P(u(c; x^{(n)}); A)$$

pour tout $n \in N^*$, $X^{(n)} \in X^{(n)}$, $A \in \mathcal{F}$.

Pour chaque $l \in N^*$ soit $P_{1,l}$ la fonction définie sur $W \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$P_{1,l} = P \qquad \text{si } l = 1,$$

$$P_{1,l}(c; A^{(l)}) = \int_X P(c; dx_1) \int_X \ldots \int_X P(u(c; x^{(l-1)}); dx_l)\, \chi_{A^{(l)}}(x_1, \ldots, x_l) \qquad \text{si } l > 1,$$

où $\chi_{A^{(l)}}$ est l'indicateur de l'ensemble $A^{(l)}$. Pour chaque l, $n \in N^*$ soit $P_{1,l}^{(n)}$ la fonction définie sur $W \times \mathcal{F}^{(l)}$ par les relations

$$P_{1,l}^{(n)} = P_{1,l} \qquad \text{si } n = 1,$$

$$P_{1,l}^{(n)}(c; A^{(l)}) = \int_X P(c; dx)\, P_{1,l}^{(n-1)}(u(c; x); A^{(l)}) \qquad \text{si } n > 1.$$

Sous des conditions assez larges (5) pour chaque $l \in N^*$, il existe une probabilité $P_{1,l}^\infty$ sur $\mathcal{F}^{(l)}$ telle que

$$\lim_{n \to \infty} P_{1,l}^{(n)}(c;\, A^{(l)}) = P_{1,l}^\infty(A^{(l)}).$$

uniformément par rapport à $c \in W$, $l \in N^*$, $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$.

Soit f une fonction réelle et $\mathcal{F}$-mesurable, définie dans X. Posons

$$f(\xi_l) = f_l,$$
$$E_c(f_l) = \int_X f(x)\, P_{1,1}^{(n)}(c;\, dx),$$
$$E^\infty(f) = \int_X f(x)\, P_{1,1}^\infty(dx),$$
$$\sigma_n^2 = E_c(f_n - E_c(f_n))^2.$$

Dans tout ce qui suit nous supposons vérifiées les deux conditions suivantes :

Condition 1. — *Il existe une suite* $(\varepsilon_n)_{n \in N^*}$ *de nombres réels telle que*

$$\lim_{n \to \infty} (n\, \varepsilon_n) = 0$$

et

$$|\, P_{1,l}^{(n)}(c;\, A^{(l)}) - P_{1,l}^\infty(A^{(l)})\, | < \varepsilon_n$$

pour tout $c \in W$, $l \in N^*$, $A^{(l)} \in \mathcal{F}^{(l)}$.

Condition 2. — *Il existe une constante* $M\,(M > 0)$ *telle que* $\sigma_n^2 < M$.

Théorème 1.1. — *Les conditions* 1 *et* 2 *étant vérifiées, soit* $(\alpha_n)_{n \in N^*}$ *une suite de nombres réels telle que*

$$\lim_{n \to \infty} \frac{\alpha_n}{\sqrt{n}} \neq 0.$$

Sous ces conditions, la loi limite de la variable aléatoire

$$\frac{1}{\alpha_n}\left(\sum_{l=1}^{n} f(\xi_l) - n E^\infty(f)\right)$$

est identique à la loi limite de la variable aléatoire

$$\frac{1}{\alpha_n}\left(\sum_{i=1}^{n} \eta_i - n\, E^\infty(f)\right)$$

Le processus $(\eta_n)_{n \in N^*}$ *satisfait à la condition* (I) *de* (4), *où* $(\eta_n)_{n \in N^*}$ *est le processus stationnaire attaché aux mesures* $(P_{1,l}^\infty,\, l \in N^*)$.

En utilisant le résultat du théorème 1.1, on peut transposer les propriétés des processus stationnaires aux systèmes à liaisons complètes.

Par exemple, on obtient des théorèmes limites centraux correspondant aux théorèmes 1.4 et 1.5 de (4).

THÉORÈME 1.2. — *Supposons que* $(\xi_n)_{n\in\mathbb{N}^*}$ *vérifie la condition* 2, *et que* $\sum_{n\in\mathbb{N}^*}(\varepsilon_n)^{1/2} < \infty$. *Alors*

$$\sigma^2 = \mathrm{E}^\infty(f^2) - [\mathrm{E}^\infty(f)]^2 + 2\sum_{h\in\mathbb{N}^*}\{\mathrm{E}^\infty(f_1 f_{h+1}) - [\mathrm{E}^\infty(f)]^2\} < \infty.$$

Si $\sigma \neq 0$,

$$\lim_{n\to\infty}\mathrm{P}_c\left\{\frac{\sum_{i=1}^{n} f_i - n\,\mathrm{E}^\infty(f)}{\sigma\sqrt{n}} \leqq \lambda\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\frac{u^2}{2}}\,du.$$

THÉORÈME 1.3. — *Si* $(\xi_n)_{n\in\mathbb{N}^*}$ *vérifie la condition* 1 *et* $\mathrm{E}_c(|f_n|^{2+\delta}) < \mathrm{M}$ *pour tout* $n\in\mathbb{N}^*$, M *étant une constante positive, et si*

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\sigma_{(n)}}{\sqrt{n}} \neq 0, \quad \text{où} \quad \sigma_{(n)} = \mathrm{E}^\infty\left(\sum_{i=1}^{n} f_i - n\,\mathrm{E}^\infty(f)\right)^2,$$

$$\lim_{n\to\infty}\mathrm{P}_c\left\{\frac{\sum_{i=1}^{n} f_i - n\,\mathrm{E}^\infty(f)}{\sigma_{(n)}} \leqq \lambda\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\frac{u^2}{2}}\,du.$$

2. On peut généraliser le résultat du théorème 1.1 et, par suite, les résultats des théorèmes suivants, pour des variables aléatoires dépendant d'un type plus général.

Soient $(\Omega, \mathcal{K}, \mathrm{P})$ un champ de probabilité, $(\mathrm{X}, \mathcal{F})$ un espace mesurable et $(\xi_n)_{n\in\mathbb{N}^*}$ une suite de variables aléatoires définies sur Ω à valeurs dans X.

Soit f une fonction réelle et $\mathcal{F}$-mesurable définie dans X. Supposons vérifiées les deux conditions suivantes :

1° Il existe une fonction d'ensemble $\mathrm{P}_{1,l}^\infty(\mathrm{A}^{(l)})$ pour tout $l\in\mathbb{N}^*$, $\mathrm{A}^{(l)}\in\mathcal{F}^{(l)}$, telle que

$$|\mathrm{P}((\xi_{n+k}, \ldots, \xi_{n+k+l-1})\in\mathrm{A}^{(l)} \mid \xi_1, \ldots, \xi_n) - \mathrm{P}_{1,l}^\infty(\mathrm{A}^{(l)})| < \varepsilon_k$$

et $n\varepsilon_n \to 0$ quand $n\to\infty$;

2° Il existe une constante $\mathrm{M}(\mathrm{M} > 0)$ telle que

$$\mathrm{E}(f^2(\xi_n)) < \mathrm{M} \quad \text{pour tout } n\in\mathbb{N}^*.$$

Sous ces conditions, on montre facilement que :

1. $\mathrm{P}_{1,l}^\infty$ est une probabilité sur $\mathcal{F}^{(l)}$;
2. $\mathrm{P}_{1,l}^\infty$ est une mesure stationnaire au sens restreint;
3. $\int_{\mathrm{X}} f^2\, d\mathrm{P}_{1,l}^\infty < \mathrm{M}$.

Posons $\mathrm{E}^\infty(f) = \int_{\mathrm{X}} f\,\mathrm{P}_{1,l}^\infty(dx)$ et soit $(\mathrm{E}, \mathcal{G}, \mathrm{P}^\infty)$ le champ de probabilité sur lequel est défini le processus stationnaire correspondant aux mesures $(\mathrm{P}_{1,l}^\infty, l\in\mathbb{N}^*)$.

On obtient le théorème suivant :

THÉORÈME 2.1. — *Si* $(\xi_n)_{n\in N^*}$ *vérifie les conditions* 1 *et* 2 *ci-dessus et si* $(\alpha_n)_{n\in N^*}$ *est une suite de nombres réels avec* $\lim\limits_{n\to\infty} \alpha_n/\sqrt{n} \neq 0$, *la loi limite de la variable aléatoire*

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} f(\xi_i) - n\,E^{*}(f)}{\alpha_n}$$

est identique avec la loi limite de la variable aléatoire

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} \eta_i - E^{*}(f)}{\alpha_n}.$$

Le processus $(\eta_n)_{n\in N^*}$ *satisfait à la condition* (I) *de* ([4]).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) G. CIUCU et R. THEODORESCU, *Processus à liaisons complètes*, Bucarest, 1960 (en roumain).

([2]) J. L. DOOB, *Stochastic Processes*, New York et Londres, 1953.

([3]) P. HALMOS, *Measure Theory*, New York, 1950.

([4]) J. A. I. IBRAGIMOV, *Teor. Veroiatn. i prim.*, 8, n° 7, 1962, p. 361-362 (en russe).

([5]) M. IOSIFESCU, *Rev. Math. pures et appl.*, 8, 1963, p. 611-645 (en russe).

([6]) M. LOÈVE, *Probability theory*, Van Nostrand, 2e éd., 1960.

([7]) O. ONICESCU et G. MIHOC, *Comptes rendus*, 200, 1936, p. 511.

([8]) La notion de chaîne à liaisons complètes a été introduite dans la théorie des probabilités par O. Onicescu et G. Mihoc en 1935 dans leur travail ([7]); pour les détails, *voir* la monographie ([1]).

(Académie de la République Populaire Roumaine,
Centre de statistique mathématique,
Bucarest 3e, 47 *rue Mihail Eminescu, Roumanie.)*

HYDRAULIQUE. — *Étude de l'influence du niveau aval sur les conditions d'écoulement au-dessus d'un seuil déversant type Creager.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie, **Fabien Sananes** et **Jean Claria.**

Détermination expérimentale de la cote du plan d'eau aval, au-dessous de laquelle les conditions d'écoulement en amont d'un seuil Creager ne sont pas modifiées.

On sait que l'écoulement dénoyé sur un seuil déversant type Creager correspond, pour un débit donné, à une cote déterminée du plan d'eau amont. Cependant en période de crues, les conditions aval sont modifiées : la cote du plan d'eau aval peut atteindre ou dépasser la cote du seuil et réagir sur la position du niveau amont.

Il est donc intéressant de définir l'influence de la retenue aval sur le fonctionnement du déversoir en tenant compte, d'une part, de la hauteur de pelle du seuil, d'autre part, de l'élargissement de la veine après son passage sur l'ouvrage, la largeur du lit à l'aval de celui-ci étant souvent différente de la largeur du pertuis. Enfin, la forme même des piles surmontant le seuil peut avoir une influence sur le problème étudié.

Nous résumons dans cette Note les résultats de l'étude expérimentale que nous avons faite en vue de préciser l'influence de ces divers éléments.

Les expériences ont été effectuées dans trois canaux vitrés ayant respectivement 20, 30 et 60 cm de largeur, avec des seuils Creager correspondant à une charge nominale $H_d = 7$ cm avec des hauteurs de pelle $A = 12$, 24 et 30 cm.

K désignant le rapport de la largeur du pertuis à la largeur du canal, nous avons donné à K les valeurs 1, 9/30 et 9/60.

Enfin, nous avons utilisé deux formes de piles : les unes prolongées jusqu'au bas du parement aval du déversoir avaient une longueur de 12 cm; les autres, tronquées, avaient leur longueur réduite à 7 cm.

Pour des valeurs constantes du débit Q s'écoulant sur le seuil nous avons fait varier la cote du plan d'eau aval et nous avons mesuré :

— les valeurs de la charge amont H;

— la répartition des pressions sur le parement aval.

Nous admettons que la formule donnant le débit Q en fonction de la charge H_0 :

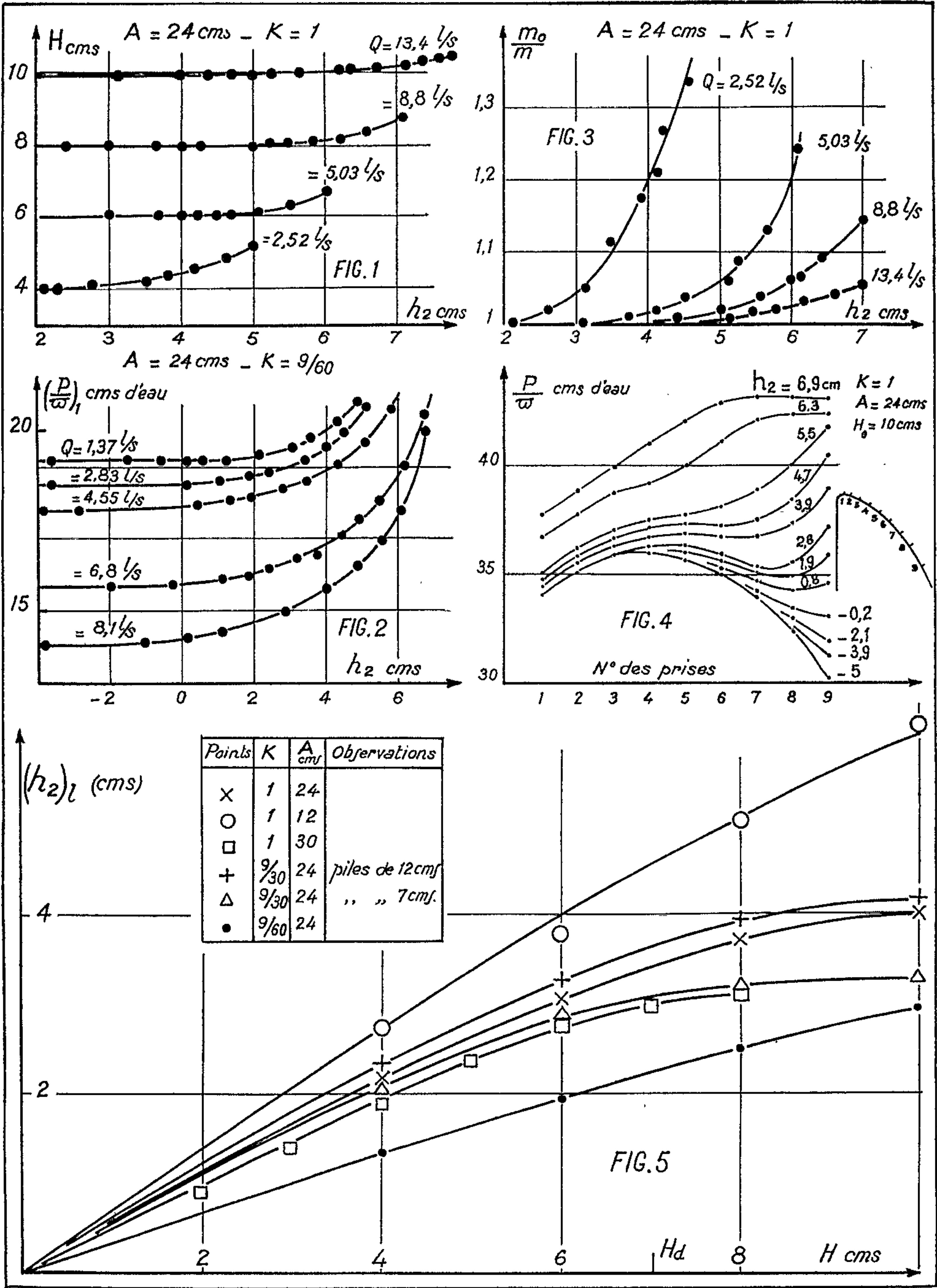
$$Q = m_0 \, l H_0 \sqrt{2gH_0},$$

en écoulement dénoyé, conserve la même structure après surélévation du niveau aval, la charge amont devenant H et le coefficient de débit m :

$$Q = m l H \sqrt{2gH}.$$

On en déduit

$$\frac{m}{m_0} = \left(\frac{H_0}{H}\right)^{\frac{3}{2}}.$$



Résultats. — La figure 1 donne les variations de la charge amont H en fonction de la surélévation aval h_2 au-dessus du seuil pour diverses valeurs du débit Q, une hauteur de pelle $A = 24$ cm et $K = 1$.

Sur la figure 2 sont représentées les variations de la pression en crête du seuil $(P/\varpi)_t$ exprimée en centimètres d'eau en fonction de la surélévation aval h_2 pour $A = 24$ cm et $K = 9/60$.

Nous avons tracé sur la figure 3 les courbes donnant, en fonction de h_2 le rapport m_0/m avec $A = 24$ cm et $K = 1$.

Enfin, la figure 4 fournit les répartitions de pressions sur le parement aval pour diverses valeurs de h_2 avec $H_0 = 10$ cm, $A = 24$ cm, $K = 1$.

Ces résultats montrent qu'il existe une valeur limite $(h_2)_l$ de la surélévation aval au-dessous de laquelle les conditions d'écoulement sur le seuil ne sont pas modifiées.

Nous avons reporté sur la figure 5 les valeurs $(h_2)_l$ en fonction de la charge H dans tous les cas étudiés.

Conclusions. — L'examen des résultats précédents permet d'énoncer les conclusions suivantes :

a. L'influence d'une surélévation du plan d'eau aval sur les conditions d'écoulement au-dessus d'un seuil Creager est différente suivant que la charge amont H est supérieure ou inférieure à la charge de définition H_d. Le rapport $(h_2)_l/H$ diminue lorsque H augmente.

b. Le niveau aval réagit d'autant plus vite sur le niveau amont que la hauteur de pelle A est plus grande.

c. L'influence du niveau aval augmente lorsque le rapport d'élargissement K diminue.

d. Le fait de prolonger les piles jusqu'au bas du radier retarde la réaction du niveau aval sur les conditions amont.

Ces résultats confirment d'ailleurs les conclusions d'une étude théorique précédente [1].

e. L'examen des figures 1 et 4 permet de faire remarquer que lorsqu'on apprécie une variation relative de la charge amont, due à l'influence du niveau aval, de l'ordre de 1/100e, la variation relative de la pression en crête correspondante est beaucoup plus importante et de l'ordre de 3/100e.

En posant

$$\varepsilon_0 = \frac{\frac{P}{\varpi} - \frac{P_0}{\varpi}}{H_0}, \qquad \varepsilon_1 = \frac{H - H_0}{H_0}$$

et en utilisant les résultats d'une étude empirique antérieure [2] on peut écrire la relation suivante :

$$\sqrt{2} - \sqrt{0,6} = \sqrt{1 + \varepsilon_1 - \varepsilon_0}\left[\sqrt{0,6 + 1,4(1 + \varepsilon_1)} - \sqrt{0,6}\right]$$

qui permet de déterminer ε_0 en fonction de ε_1.

(*) Séance du 9 novembre 1964.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3366.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2010.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse,*
2, rue Camichel, Toulouse.)

AÉRODYNAMIQUE. — *Écoulement transversal d'une couche limite tridimensionnelle laminaire compressible avec transfert de chaleur.* Note (*) de M. **Ts'en li fang**, transmise par M. Léopold Escande.

1. Considérons le système de coordonnées curvilignes s, y, z constitué par les surfaces parallèles, à une distance $y =$ Cte de la paroi et les deux familles de normales $z =$ Cte, $s =$ Cte engendrées par les normales extérieures à la paroi respectivement le long des lignes de courant de l'écoulement extérieur et de leurs trajectoires orthogonales. Sous l'hypothèse d'un écoulement transversal (dans le sens de $\vec{z}$) faible, les équations de la couche limite tridimensionnelle peuvent être décomposées : les composantes de la vitesse u suivant $\vec{s}$, v suivant $\vec{y}$, et l'enthalpie totale H vérifient les équations de la couche limite bidimensionnelle ([1]); la composante de la vitesse w suivant $\vec{z}$ vérifie l'équation de l'impulsion transversale linéarisée

$$(1) \qquad \rho\left(\frac{u}{e_1}\frac{\partial w}{\partial s} + v\frac{\partial w}{\partial y} - K_1 u w + K_2 u^2\right) = \rho_e u_e^2 K_2 + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial w}{\partial y}\right),$$

avec les conditions aux limites

$$y = 0, \quad w = 0; \qquad y \to \infty, \quad w \to 0,$$

où $e_1(s, z)$, $e_2(s, z)$ sont les éléments de longueur suivant $\vec{s}$, $\vec{z}$, ρ la masse volumique, μ la viscosité dynamique, $K_1 = -(1/e_1 e_2)(\partial e_2/\partial s)$ et $K_2 = -(1/e_1 e_2)(\partial e_1/\partial z)$, l'indice e désigne les valeurs de l'écoulement extérieur. La présente Note a pour objet de présenter quelques solutions numériques de cette équation.

2. Nous supposons que le long d'une normale à la paroi, μ peut être approximativement représenté par une loi proportionnelle à la température; en tenant compte de l'équation d'état d'un gaz parfait, le produit $\mu\rho$ noté $(\mu\rho)_*$ est indépendant de y. A la place de s, y, nous utilisons les variables ([2])

$$\xi = \int_0^s (\mu\rho)_* u_e e_2^2 e_1 \, ds, \qquad \eta = \frac{u_e e_2}{\sqrt{2\xi}} \int_0^y \rho \, dy.$$

L'équation (1) devient

$$(2) \qquad \frac{\partial^2 t}{\partial \eta^2} + f\frac{\partial t}{\partial \eta} - \frac{2\xi}{e_2 u_e}\frac{\partial e_2 u_e}{\partial \xi}\frac{\partial f}{\partial \eta}t + \overline{K}_2\left[g - \left(\frac{\partial f}{\partial}\right)^2\right] = 2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\frac{\partial t}{\partial \xi} - \frac{\partial f}{\partial \xi}\frac{\partial t}{\partial \eta}\right),$$

où

$$t = \frac{w}{u_e}, \qquad \frac{\partial f}{\partial \eta} = \frac{u}{u_e}, \qquad \overline{K}_2 = \frac{2\xi K_2}{(\mu\rho)_* u_e e_2^2}\frac{H_e}{h_e}, \qquad g = \frac{H}{H_e}.$$

L'équation (2) admet une solution de la forme $t = \overline{K}_2(\xi)\,\overline{t}(\eta)$ si f et g sont indépendants de ξ et que $\overline{K}_2$ est de la forme $\overline{K}_2 = (A/e_2 u_e)\,\xi^{\varepsilon/2}$ où A

et ε sont deux constantes. $\bar{t}(\eta)$ vérifie alors l'équation

$$\bar{t}'' + f\bar{t}' - \varepsilon f'\bar{t} = f'^2 - g, \tag{3}$$

avec les conditions aux limites

$$\eta = 0, \quad \bar{t} = 0; \quad \eta \to \infty, \quad \bar{t} \to 0.$$

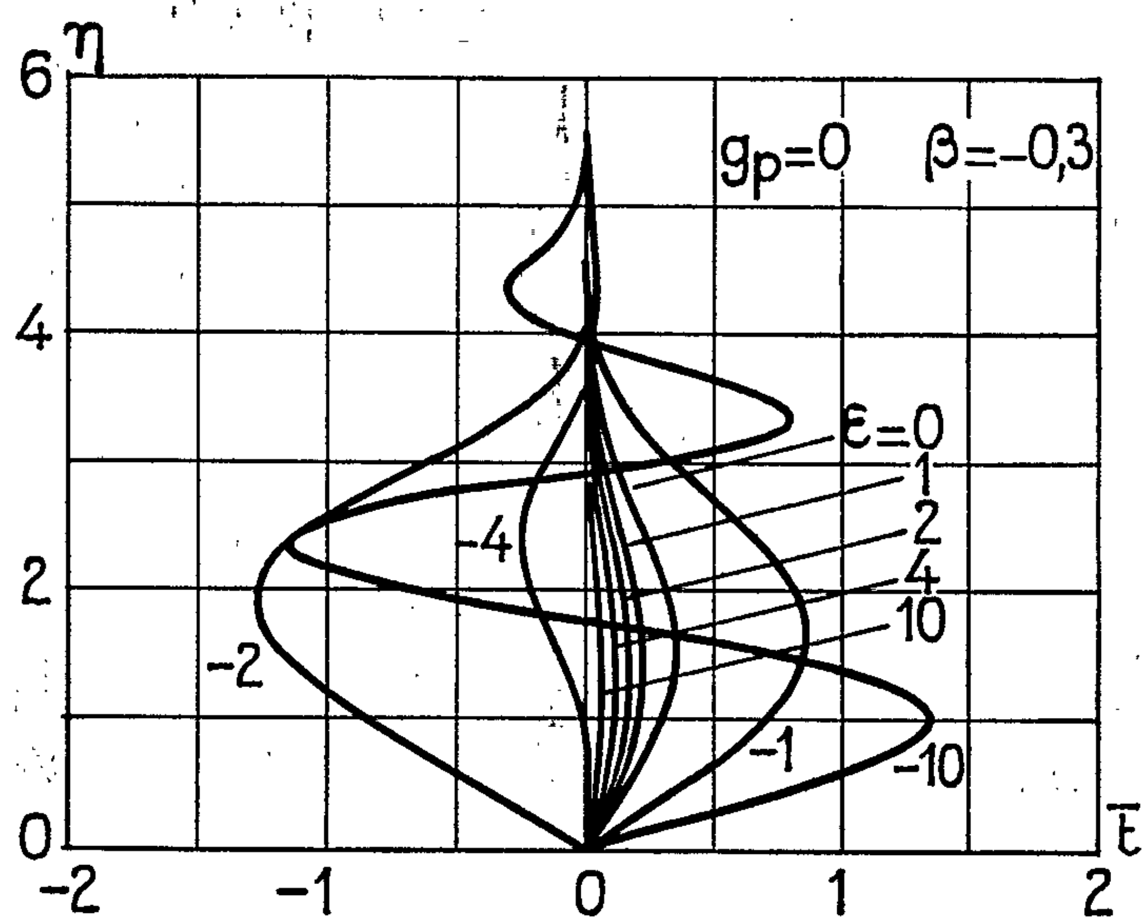


Fig. 1.

Plusieurs auteurs ont mentionné que les solutions semblables $f(\eta)$, $g(\eta)$ indépendantes de ξ de la couche limite bidimensionnelle existent sous les conditions d'une loi de viscosité proportionnelle à la température, d'un

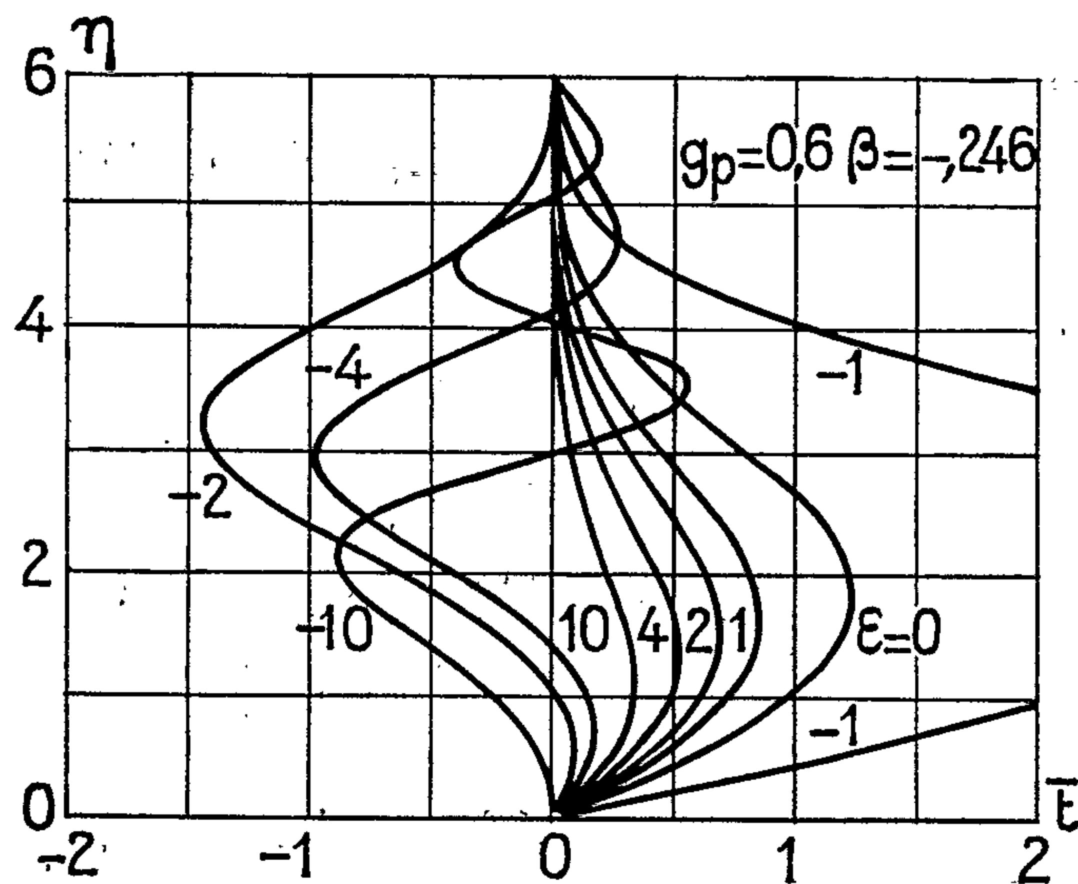


Fig. 2.

nombre de Prandtl unité, d'une paroi isotherme : $g(\eta = 0) = g_p =$ Cte et d'un paramètre de gradient de pression $(2\xi/u_e)(\partial u_e/\partial \xi)(H_e/h_e) = \beta$ constant. Ces solutions sont tabulées dans ([3]). Nous avons intégré numériquement l'équation (3) à l'aide de ces valeurs numériques. Quelques

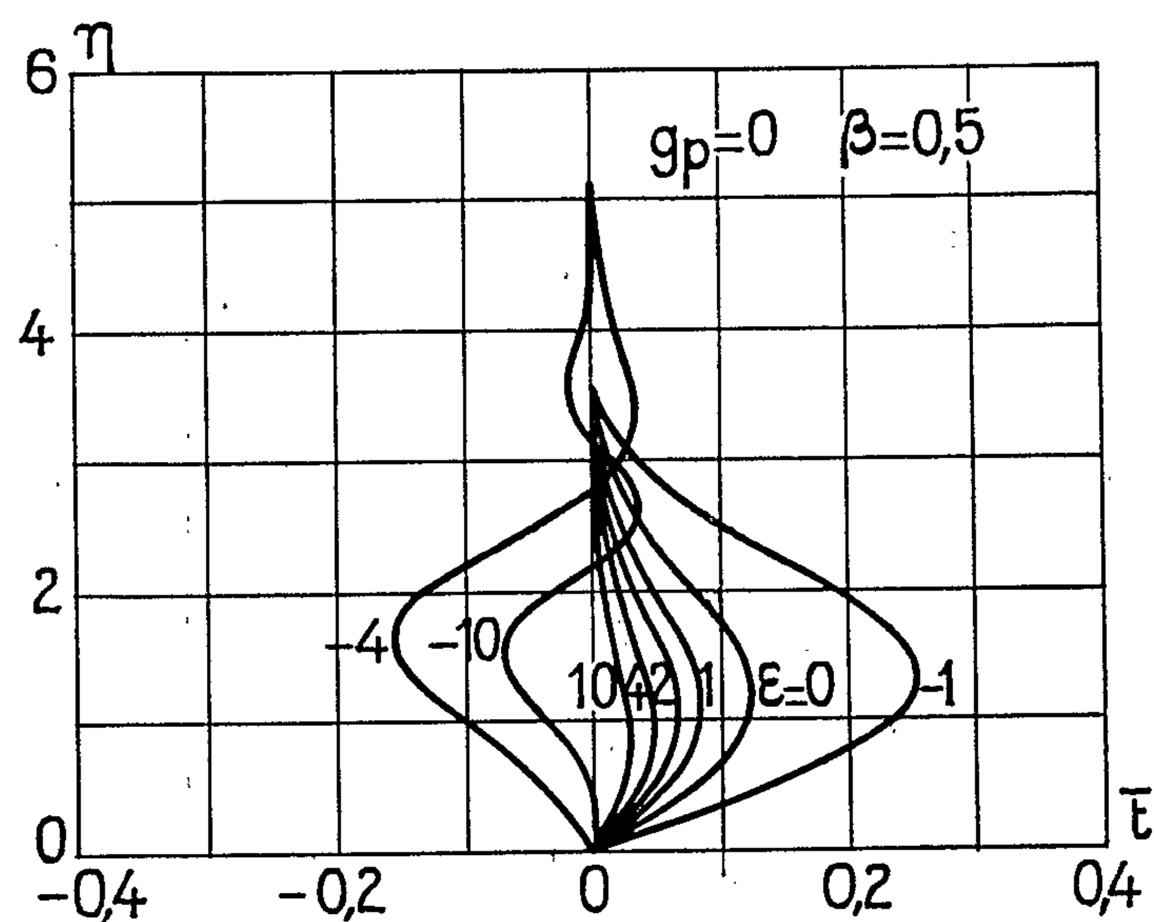


Fig. 3.

profils de vitesse transversale réduite $t(\eta)$ sont représentés dans les figures. Elle montre l'influence des paramètres β, g_p et ε.

Par un raisonnement analogue à celui qui a été utilisé dans les solutions semblables de la couche limite bidimensionnelle pour $\beta < 0$, on peut montrer

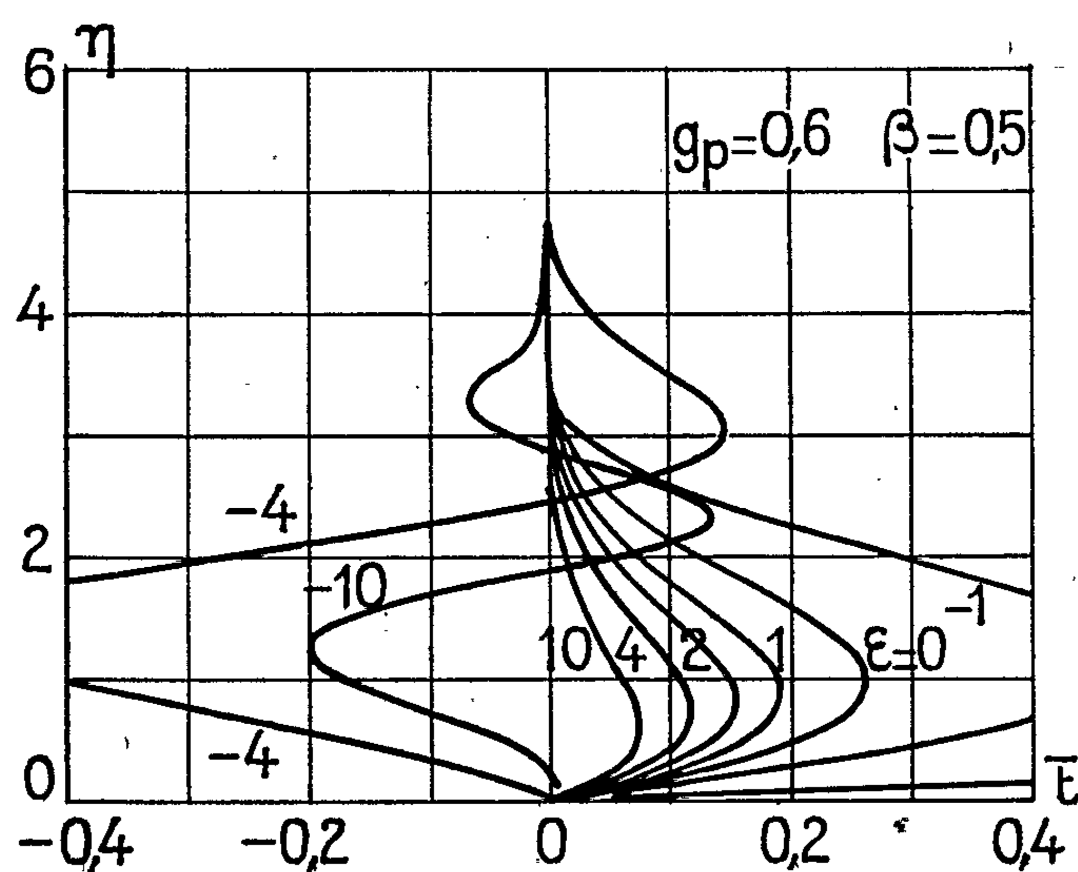


Fig. 4.

que les solutions de l'équation (3) ne sont pas uniques pour $\varepsilon < 0$ et l'on a retenu dans ce cas les seules solutions compatibles avec le concept physique de la couche limite pour lesquelles $\bar{t} \underset{\eta \to \infty}{\longrightarrow} 0$ le plus vite possible. Avec cette dernière condition, on peut montrer que pour une suite de valeurs négatives de ε la partie homogène de l'équation (3) admet des solutions non identiquement nulles et que l'équation complète n'a pas de solution.

3. L'équation (2) étant linéaire, on peut superposer les solutions précédentes. Plus précisément, si f et g sont indépendantes de ξ, en exprimant $\overline{K}_2$ sous la forme $\overline{K}_2 = (1/e_2 u_e) \sum_\varepsilon A_\varepsilon \xi^{\varepsilon/2}$ la solution générale de l'équation (2) s'écrit

$$t = \frac{1}{e_2 u_e} \sum_\varepsilon A_\varepsilon \xi^{\varepsilon/2} \bar{t}_\varepsilon(\eta).$$

La tension de frottement transversal est alors

$$\left[\mu\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)\right]_{y=0} = \frac{(\mu\rho)_e u_e}{\sqrt{2\xi}} \sum_\varepsilon A_\varepsilon \xi^{\varepsilon/2} \bar{t}'_\varepsilon(0).$$

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) E. A. Eichelbrenner, *La Recherche aéronautique*, n° 56, février 1957.

(2) L. Lees, *Jet Prop.*, 26, 1956, p. 259-269.

(3) C. B. Cohen et E. Reshotko, *N. A. C. A.*, Rept n° 1293, 1956.

(Centre d'Études aérodynamiques et thermiques, Poitiers, Vienne.)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *La déformation plastique du polyméthacrylate de méthyle dans le domaine vitreux.* Note (*) de M[me] **Colette Bauwens-Crowet** et M. **Georges A. Homès**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déformation plastique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans le domaine de températures allant de 20 à 100°C, peut être en première approximation considérée comme résultant des déformations de deux éléments rhéologiques d'énergie d'activation différente, obéissant chacun à la théorie d'Eyring.

Partant de cette hypothèse en accord avec leurs résultats expérimentaux, les auteurs interprètent les variations de la limite élastique supérieure du PMMA soumis à la traction, en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation.

Nous avons étudié les variations de la limite élastique supérieure σ_e en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation du PMMA soumis à la traction, dans un domaine de températures allant de 20 à 100°C.

Le graphique donnant la variation de σ_e/T (T étant la température absolue) en fonction du logarithme de la vitesse de traction v, à diffé-

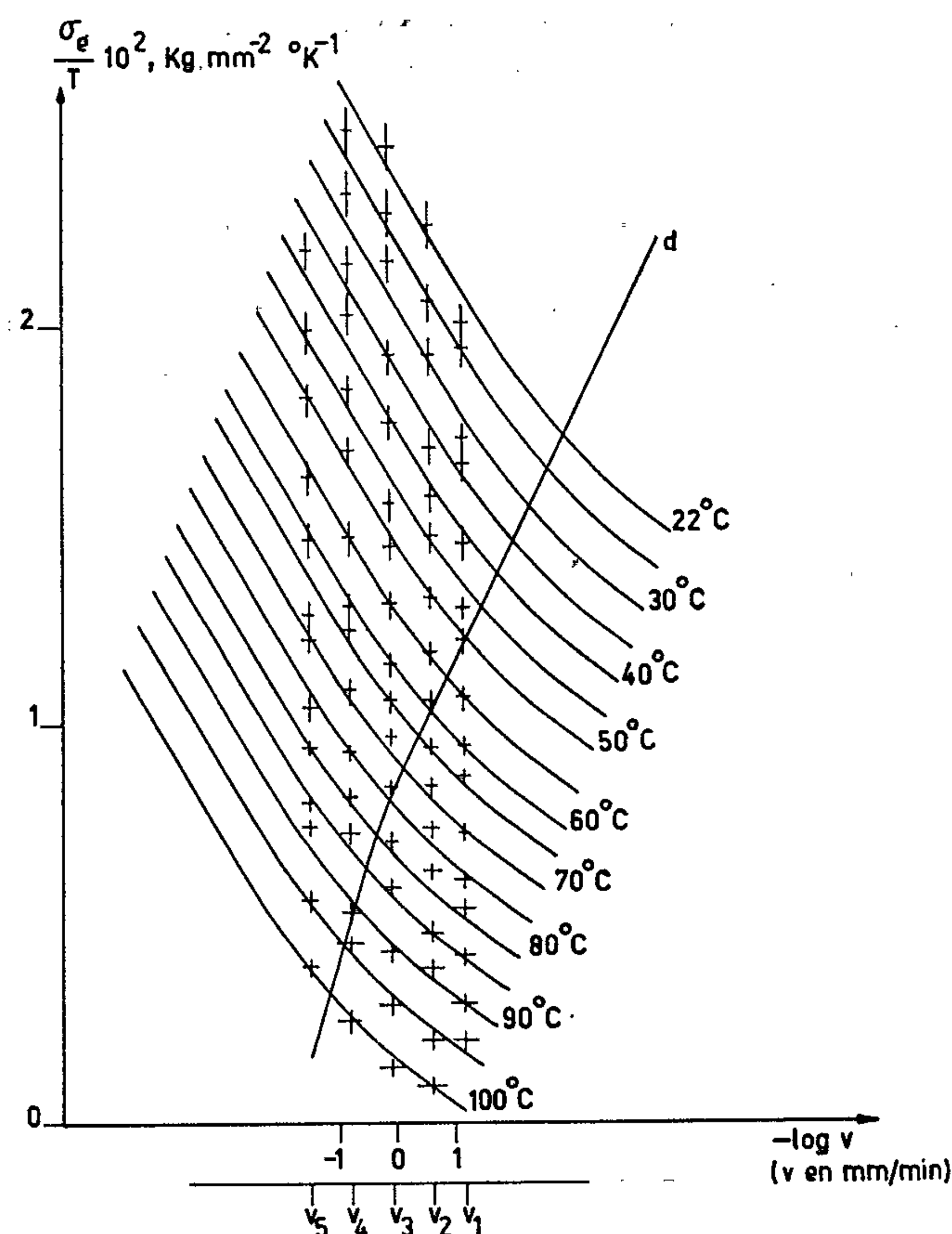


Fig. 1. — Variation de σ_e/T en fonction de $-\log v$ à différentes températures. Les vitesses de traction sont : $v_1 = 0{,}0625$ mm/mn; $v_2 = 0{,}25$ mm/mn; $v_3 = 1{,}25$ mm/mn; $v_4 = 6{,}25$ mm/mn; $v_5 = 31{,}4$ mm/mn.

La longueur utile des éprouvettes soumises à la traction est de 40 mm.

rentes températures, est un réseau de courbes parallèles, chaque courbe correspondant à des essais effectués à température constante (*fig.* 1).

On peut, en première approximation, assimiler chaque courbe à deux segments de droite dont l'intersection se trouve sur la courbe *d* et dès lors expliquer le graphique en supposant le corps composé de deux sortes d'éléments rhéologiques α et β, associés en parallèle et obéissant chacun à la théorie d'Eyring de la viscosité non newtonienne ([1]).

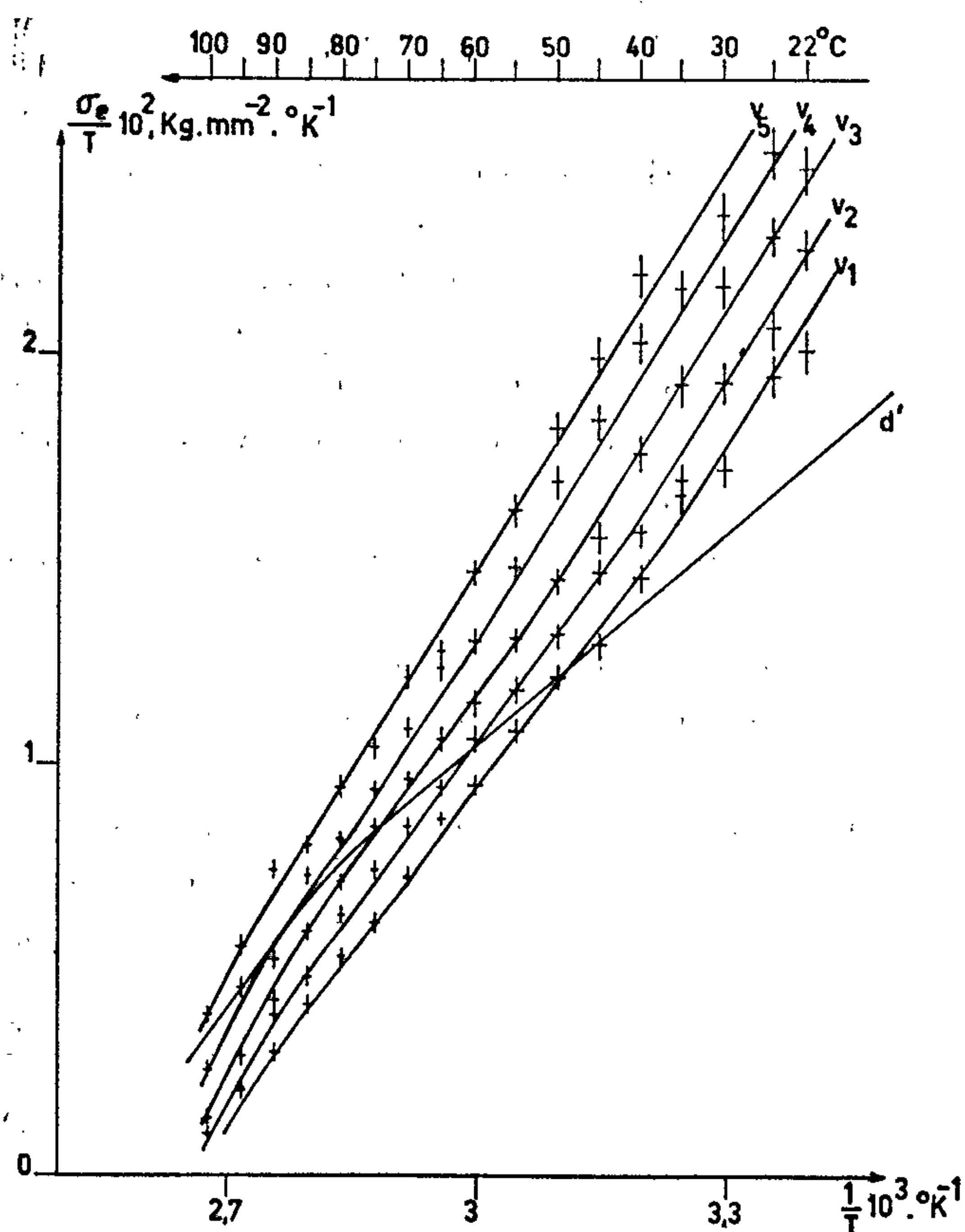


Fig. 2. — Variation de σ_e/T en fonction de $1/T$ aux différentes vitesses de traction indiquées dans la légende de la figure 1.

On peut déduire de cette théorie l'expression de la limite élastique supérieure

$$\frac{\sigma_e}{T} = \frac{\sigma_{e\alpha}}{T} + \frac{\sigma_{e\beta}}{T} = (A_\alpha + A_\beta) \ln \dot{\varepsilon} + \left(\frac{A_\alpha Q_\alpha + A_\beta Q_\beta}{R}\right)\frac{1}{T} - A_\alpha \ln J_{0\alpha} - A_\beta \ln J_{0\beta}$$

tant que

$$\ln \dot{\varepsilon} > J_{0\beta} - \frac{Q_\beta}{RT} > J_{0\alpha} - \frac{Q_\alpha}{RT},$$

$\dot{\varepsilon}$ étant la vitesse relative de déformation proportionnelle à la vitesse de traction v; R la constante des gaz parfaits; Q_α et Q_β les énergies d'acti-

vation de la déformation plastique des éléments α et β; A_α et A_β, $J_{0\alpha}$ et $J_{0\beta}$, des grandeurs respectivement liées aux volumes rhéologiques et aux fréquences propres de vibration de ces éléments.

En première approximation, la condition

$$\ln \dot{\varepsilon} \leqq J_{0\beta} - \frac{Q_\beta}{RT}$$

entraîne l'annulation du terme $\sigma_{e\beta}/T$.

Les points d'intersection du réseau de courbes avec la courbe d déterminent donc les températures et vitesses de traction à partir desquelles l'élément β se déforme plastiquement sous l'application d'une tension très faible (nulle en première approximation).

Les mêmes considérations permettent d'expliquer la variation de σ_e/T en fonction de $1/T$ (*fig.* 2), pour laquelle la courbe d' est l'analogue de la courbe d du premier graphique. Les courbes d et d' sont des droites respectivement de pente $[A_\alpha(Q_\alpha - Q_\beta)]/Q_\beta$ et $[A_\alpha(Q_\alpha - Q_\beta)]/R$ dans le domaine de température allant de 20 à 80°C.

A partir de 80°C l'énergie d'activation Q_α varie ([2]), ainsi donc que les pentes de ces droites.

Les graphiques des figures 1 et 2 permettent de déterminer les énergies d'activation $Q_\beta = 26$ kcal et $Q_\alpha = 98$ kcal pour les températures inférieures à 80°C.

Nous basant sur des considérations développées par Saitô et ses collaborateurs ([3]) nous pensons pouvoir identifier la déformation plastique : de l'élément α avec un déplacement de tout un segment de macromolécule; de l'élément β avec une rotation du groupement latéral $-\overset{|}{C}(=O)-O-CH_3$ autour de la chaîne principale.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) F. R. Eirich, *Rheology*, 2; chap. 3, par T. Ree et H. Eyring, p. 83, Acad. Press Inc. Publ., New-York, 1958.

([2]) F. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 738.

([3]) N. Saitô, K. Okano, S. Iwayanagi et T. Hideshima, *Solid State Physics*, 14, p. 383, Acad. Press Inc. Publ., New-York, 1963.

(*Université Libre de Bruxelles, Physique appliquée,*
50, *Avenue F. D. Roosevelt, Bruxelles* 5, *Belgique.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Équilibre limite d'un massif de sol stratifié.* Note (*) de MM. **Jean Biarez** et **Jean-Pierre Giroud**, présentée par M. Albert Caquot.

Cette étude théorique a pour hypothèses : problème à deux dimensions, sol non pesant, massif limité par deux faces rectilignes supportant des contraintes uniformément réparties p et b (*fig.* 1). Nos calculs conduisent à une « Relation Poussée-Butée » entre ces contraintes.

1. *Description du sol stratifié.* — Ce sol est composé d'un matériau (M) homogène, isotrope et non pesant, de cohésion c et angle de frottement Φ, strié de fines couches planes parallèles d'un matériau $(\overline{\mathrm{M}})$, non pesant, de cohésion $\bar{c}$ et angle de frottement $\overline{\Phi}$, avec $0 \leqq \bar{c} \leqq c$ et $0 \leqq \overline{\Phi} \leqq \Phi$. Pour les calculs, nous remplaçons ce matériau hétérogène par un matériau homogène et anisotrope de constantes $(\bar{c}, \overline{\Phi})$ dans la direction des couches (« direction d'anisotropie ») et (c, Φ) dans toute autre direction. Cette représentation est d'autant meilleure que les couches $(\overline{\mathrm{M}})$ sont plus nombreuses et plus minces.

2. *Loi d'équilibre limite.* — Nous admettons que l'équilibre limite de ce sol est représenté par la loi de Coulomb :

$(\overline{\mathrm{L}})$ $\quad \tau \leqq \bar{c} + \sigma_n \operatorname{tg}\overline{\Phi}$ dans la direction de l'anisotropie ;

(L) $\quad \tau \leqq c + \sigma_n \operatorname{tg}\Phi$ dans toute autre direction,

avec τ et σ_n composantes tangentielle et normale de la contrainte.

En posant $\mathrm{H} = c/\operatorname{tg}\Phi$ et $\overline{\mathrm{H}} = \bar{c}/\operatorname{tg}\overline{\Phi}$, on peut écrire

$$(\overline{\mathrm{L}}) \qquad \tau \leqq (\sigma_n + \overline{\mathrm{H}}) \operatorname{tg}\overline{\Phi},$$

$$(\mathrm{L}) \qquad \tau \leqq (\sigma_n + \mathrm{H}) \operatorname{tg}\Phi.$$

Ainsi apparaît la contrainte fictive de composante tangentielle τ et de composante normale $(\sigma_n + \mathrm{H})$ ou, sur la direction d'anisotropie, $(\sigma_n + \overline{\mathrm{H}})$.

3. *Méthode.* — Une solution analytique de ce problème a été donnée par Sokolovski dans le cas d'un massif semi-indéfini ($\Omega = 180^\circ$) ([1]). Nous donnons ici le principe d'une solution géométrique ([2]) que nous avons appliquée à de nombreux cas particuliers de coins d'angle au centre Ω quelconque ([4]), en utilisant la représentation de Mohr-Caquot. Nous connaissons le champ de contraintes qui régnerait dans le massif s'il était composé de sol isotrope : ceci nous amène à distinguer trois secteurs limités par les droites OL'_1 et OL'_2 (*fig.* 2). Dans (B) et (P), la solution isotrope est telle que l'état limite n'est pas atteint sur les plans

d'anisotropie. Nous choisissons un champ de contraintes différent dans (C) où nous supposerons la loi $(\overline{L})$ satisfaite, donc la contrainte fictive sur la direction d'anisotropie inclinée de $\overline{\Phi}$.

Pour relier les contraintes de (B) et (P), nous écrivons l'équilibre du triangle $OR'_1 R'_2$, sachant que les contraintes fictives sont inclinées de Φ sur OL'_1 et OL'_2 et de $\overline{\Phi}$ sur $R'_1 R'_2$. Deux cas sont à considérer :

a. $\overline{H} = H$: le théorème des états correspondants [3] s'applique, et l'on obtient

$$\text{(C)} \qquad \frac{\Sigma'_1}{\Sigma'_2} = \frac{\sin(\gamma + \overline{\Phi})}{\sin(\gamma - \overline{\Phi})}, \qquad \text{avec} \quad \sin\gamma = \frac{\sin\overline{\Phi}}{\sin\Phi}.$$

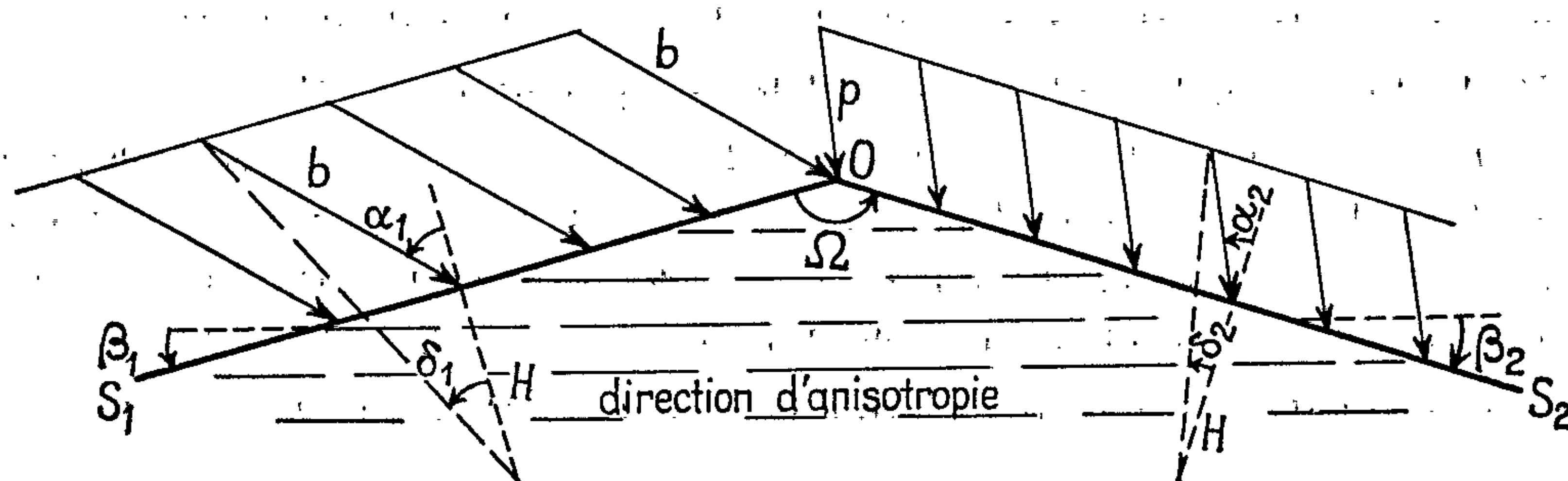


Fig. 1.

Dans les secteurs (B) et (P), les relations classiques des sols isotropes relient Σ'_1 à b et Σ'_2 à p :

$$\text{(B)} \quad b\cos\alpha_1 + H = \frac{1 + \sin\Phi\cos(\Gamma_1 + \delta_1)}{\cos\Phi}\,\Sigma'_1\, e^{(\gamma + \overline{\Phi} - \Gamma_1 - \delta_1 - 2\beta_1)\operatorname{tg}\Phi}, \qquad \text{avec} \quad \sin\Gamma_1 = \frac{\sin\delta_1}{\sin\Phi};$$

$$\text{(P)} \quad p\cos\alpha_2 + H = \frac{1 - \sin\Phi\cos(\Gamma_2 - \delta_2)}{\cos\Phi}\,\Sigma'_2\, e^{-(\gamma - \overline{\Phi} - \Gamma_2 + \delta_2 - 2\beta_2)\operatorname{tg}\Phi}, \qquad \text{avec} \quad \sin\Gamma_2 = \frac{\sin\delta_2}{\sin\Phi}.$$

L'élimination de Σ'_1 et Σ'_2, entre ces trois expressions, conduit à la « Relation Poussée-Butée » :

$$\frac{H + b\cos\alpha_1}{H + p\cos\alpha_2} = \frac{1 + \sin\Phi\cos(\Gamma_1 + \delta_1)}{1 - \sin\Phi\cos(\Gamma_2 - \delta_2)}\,\frac{\sin(\gamma + \overline{\Phi})}{\sin(\gamma - \overline{\Phi})}\,e^{(2\Omega - 2\pi - \Gamma_1 - \delta_1 - \Gamma_2 + \delta_2)\operatorname{tg}\Phi}.$$

Cette relation ne dépend pas de la direction d'anisotropie, sous réserve de respecter les conditions angulaires de possibilité [4].

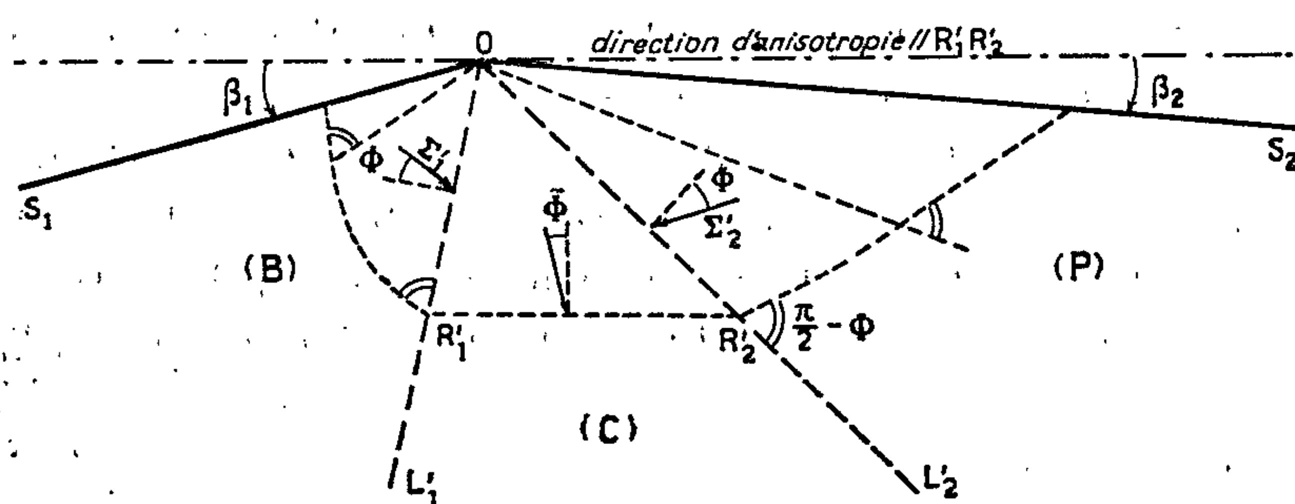
Un sol stratifié sans frottement $(\Phi = \overline{\Phi} = 0)$ est du type $\overline{H} = H\,(= \infty)$ et la Relation Poussée-Butée s'écrit :

$$b\cos\alpha_1 - p\cos\alpha_2 = c[2(\Omega - \pi) + 2\overline{\omega} - \omega_1 - \omega_2 + 2\cos\overline{\omega} + \cos\omega_1 + \cos\omega_2],$$

avec

$$\sin\overline{\omega} = \frac{\overline{c}}{c}, \qquad \sin\omega_1 = \frac{b\sin\alpha_1}{c} \quad \text{et} \quad \sin\omega_2 = \frac{p\sin\alpha_2}{c}.$$

b. $\overline{\mathrm{H}} \neq \mathrm{H}$ (cas général) : le théorème des états correspondants ne s'applique plus et la relation d'équilibre de (C) dépend de H et $\overline{\mathrm{H}}$. De plus, H et $\overline{\mathrm{H}}$ interviennent également dans la direction des droites OL'_1 et OL'_2 et, par conséquent, dans les relations (B) et (P). La Relation Poussée-



$\mathrm{IT}' = \Sigma'_1$ $\mathrm{IT}'_2 = \Sigma'_2$

$\mathrm{M}'_1\mathrm{P}'_1 // \mathrm{R}'_1\mathrm{R}'_2 // \mathrm{M}'_2\mathrm{P}'_2$

$\mathrm{P}'_1\mathrm{T}'_1 // \mathrm{OL}'_1$ $\mathrm{P}'_2\mathrm{T}'_2 // \mathrm{OL}'_2$

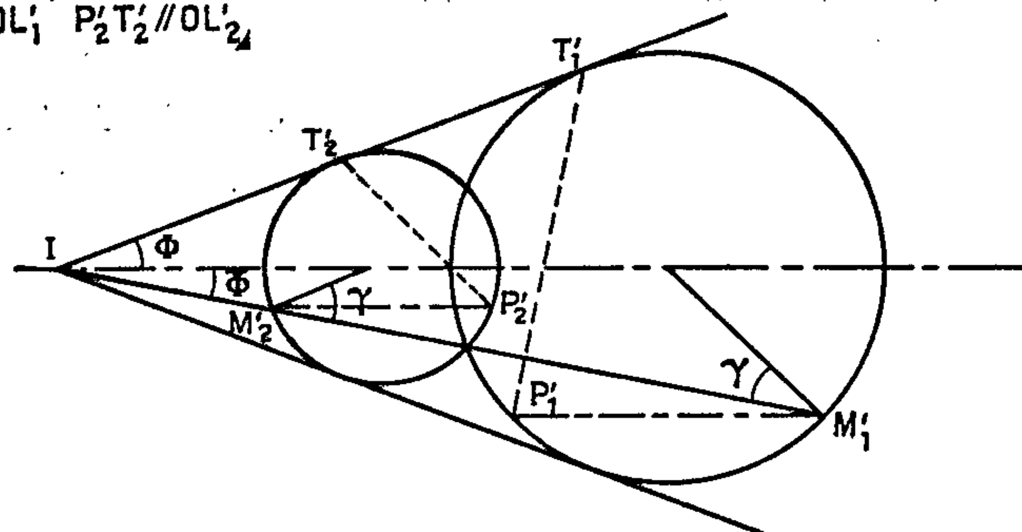


Fig. 2.

Butée s'écrit alors :

$$\frac{\mathrm{H} + b\cos\alpha_1}{1 + \sin\Phi\cos(\Gamma_1 + \delta_1)} \frac{\sin\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\Phi}{2} + \frac{\bar{\gamma}_2}{2} - \frac{\overline{\Phi}}{2}\right)\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\Phi}{2} - \frac{\bar{\gamma}_1}{2} + \frac{\overline{\Phi}}{2}\right)}{e^{(\bar{\gamma}_1 + \overline{\Phi} - \Gamma_1 - \delta_1 - 2\beta_1)\operatorname{tg}\Phi}}$$

$$- \frac{\mathrm{H} + p\cos\alpha_2}{1 - \sin\Phi\cos(\Gamma_2 - \delta_2)} \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\Phi}{2} + \frac{\bar{\gamma}_1}{2} + \frac{\overline{\Phi}}{2}\right)$$

$$\times \cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\Phi}{2} - \frac{\bar{\gamma}_2}{2} - \frac{\overline{\Phi}}{2}\right) e^{(\bar{\gamma}_2 - \overline{\Phi} - \Gamma_2 + \delta_2 - 2\beta_2)\operatorname{tg}\Phi}$$

$$+ (\mathrm{H} - \overline{\mathrm{H}}) \frac{\sin\overline{\Phi}}{\cos\Phi} \cos\left(\frac{\bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2}{2}\right) = 0,$$

avec

$$\sin\bar{\gamma}_1 = \frac{\sin\overline{\Phi}}{\sin\Phi}\left[1 - \frac{(\mathrm{H} - \overline{\mathrm{H}})[1 + \sin\Phi\cos(\Gamma_1 + \delta_1)]\, e^{(\bar{\gamma}_1 + \overline{\Phi} - \Gamma_1 - \delta_1 - 2\beta_1)\operatorname{tg}\Phi}}{\mathrm{H} + b\cos\alpha_1}\right]$$

et

$$\sin\bar{\gamma}_2 = \frac{\sin\overline{\Phi}}{\sin\Phi}\left[1 - \frac{(\mathrm{H} - \overline{\mathrm{H}})[1 - \sin\Phi\cos(\Gamma_2 - \delta_2)]}{(\mathrm{H} + p\cos\alpha_2)\, e^{(\bar{\gamma}_2 - \Phi - \Gamma_2 + \delta_2 - 2\beta_2)\operatorname{tg}\Phi}}\right].$$

Dans ce cas, la relation dépend de la direction d'anisotropie (pendage de la stratification).

4. *Application.* — La solution obtenue en milieu non pesant peut être utilisée en pratique si $c/\rho g$ est grand par rapport à la dimension de la fondation (ρg, poids volumique du sol) : c'est le cas de certaines fondations sur rocher où la présence de fissures dans une direction entraîne une diminution considérable de la force portante.

Pour le cas général d'un coin d'angle au centre Ω donné, la solution précédente n'est applicable que pour certaines inclinaisons des contraintes b et p, et pour des pendages de la stratification compris entre certaines limites. Ces conditions de possibilité ont été précisées par ailleurs (4).

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) V. V. Sokolovski, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 24, fasc. 8, 1939; *Statics of soil media*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960 (1re édition : Moscou, 1942).

(2) J. Biarez, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Grenoble, juillet 1961.

(3) A. Caquot et J. Kerisel, *Traité de Mécanique des Sols*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(4) J.-P. Giroud, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Grenoble, 1963.

(*Faculté des Sciences de Grenoble, Institut Polytechnique.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude théorique des oscillations secondaires dans les canaux à profil rectangulaire en l'absence de pertes de charge.* Note (*) de MM. **Stefan Bednarczyk** et **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

En l'absence de pertes de charge, ayant supposé que l'ondulation secondaire est constituée par un train d'ondes solitaires, on donne les grandeurs caractéristiques des ondes positives dans les canaux à profil rectangulaire.

L'intumescence est repérée dans le plan des coordonnées mobiles (x, z) [1] qui se déplace avec la célérité d'onde absolue a qui peut être positive ou négative (*fig.* 1).

H est le tirant d'eau; h, la surélévation; B, la largeur au miroir ou largeur du canal; V_x, la vitesse absolue des molécules de fluide.

a. La composante longitudinale de la vitesse relative est

$$W_x = V_x - a.$$

b. Le débit dans le mouvement relatif est constant

$$\Omega = BHW_x.$$

c. La quantité de mouvement dans une section transversale du canal est

$$M = \frac{H^2}{2} + \frac{\Omega^2}{gB^2H} + \frac{\Omega^2}{3gB^2H}\left[H\frac{d^2H}{dx^2} - \left(\frac{dH}{dx}\right)^2\right].$$

d. L'énergie spécifique est

$$E = H + \frac{\Omega^2}{2gB^2H^2} + \frac{\Omega^2}{6gB^2H^2}\left[2H\frac{d^2H}{dx^2} - \left(\frac{dH}{dx}\right)^2\right].$$

e. Le nombre de Froude relatif de l'écoulement initial est

$$\Phi_0 \frac{|\Omega|}{B_0H_0\sqrt{gH_0}} = \frac{|W_0|}{\sqrt{gH_0}} = \frac{|V_0 - a|}{\sqrt{gH_0}}.$$

En l'absence de pertes de charge, la quantité de mouvement et l'énergie spécifique le long du profil d'intumescence sont constantes.

D'où, à partir du théorème de quantité de mouvement :

$$\frac{H\,d^2H}{dx^2} - \left(\frac{dH}{dx}\right)^2 + \frac{3}{2\Phi_0^2}\frac{H^3}{H_0^3} - 3\left(\frac{1}{2\Phi_0^2} + 1\right)\frac{H}{H_0} + 3 = 0,$$

et à partir du théorème d'énergie spécifique :

$$\frac{2H\,d^2H}{dx^2} - \left(\frac{dH}{dx}\right)^2 + \frac{6}{\Phi_0^2}\frac{H^3}{H_0^3} - 3\left(\frac{2}{\Phi_0^2} + 1\right)\frac{H^2}{H_0^2} + 3 = 0.$$

Ces deux équations différentielles du deuxième ordre se ramènent à la même équation différentielle du premier ordre qui est

$$\frac{dH}{dx} = \sqrt{\frac{3}{\Phi_0^2}\left(\Phi_0^2 - \frac{H}{H_0}\right)\left(\frac{H}{H_0} - 1\right)}.$$

L'intégration de l'expression ci-dessus donne l'équation du profil d'onde solitaire.

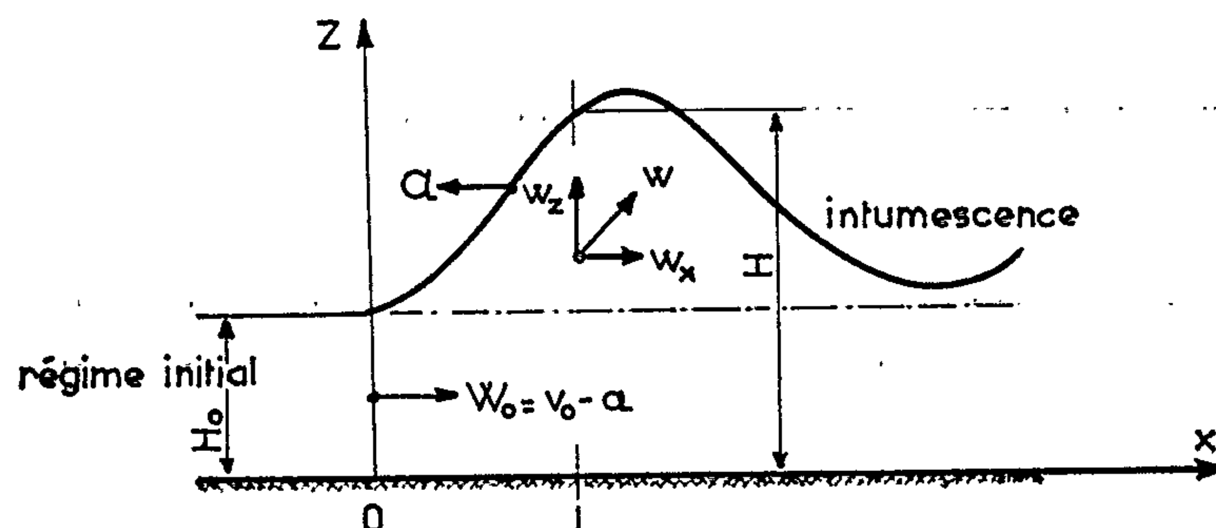


Fig. 1.

Dans les coordonnées mobiles dont l'origine des abscisses coïncide avec le sommet d'onde (voir *fig.* 2) cette équation est

$$\frac{x}{H_0} = \frac{2\Phi_0}{\sqrt{3(\Phi_0^2 - 1)}} \operatorname{arg\,th} t \qquad \text{avec} \quad t = \sqrt{\frac{\Phi_0^2 - \frac{H}{H_0}}{\Phi_0^2 - 1}}.$$

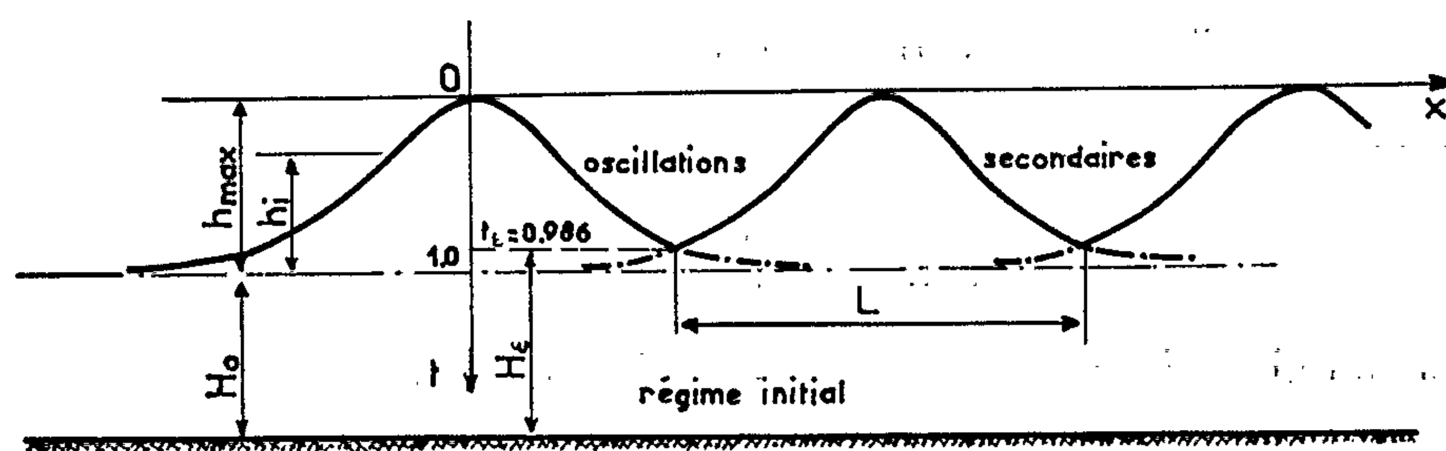


Fig. 2.

La hauteur d'onde maximale est donnée par l'expression suivante :

$$h_{max} = H_0(\Phi_0^2 - 1).$$

Le point d'inflexion du profil de l'onde solitaire est situé aux deux tiers de la hauteur maximale de l'onde.

Tous calculs faits, le volume d'onde est déterminé par l'expression

$$V = \frac{4\Phi_0 H_0^2 \sqrt{\Phi_0^2 - 1}}{\sqrt{3}} t.$$

Le volume total d'onde correspond à $t = 1,0$.

Nous admettons que l'ondulation secondaire est constituée par un train d'ondes solitaires qui se suivent (voir *fig.* 2).

L'intersection de ces ondes a lieu pour un tirant d'eau H_ε légèrement supérieur au tirant d'eau initial H_0.

La compilation des résultats expérimentaux présentés par plusieurs auteurs montre que lorsque l'ondulation est bien développée, la longueur d'onde est telle qu'elle correspond à une valeur $t_\varepsilon = 0,956$.

Dans ces conditions la hauteur d'onde moyenne h_m est trouvée être égale à la moitié de la surélévation maximale h_{max}.

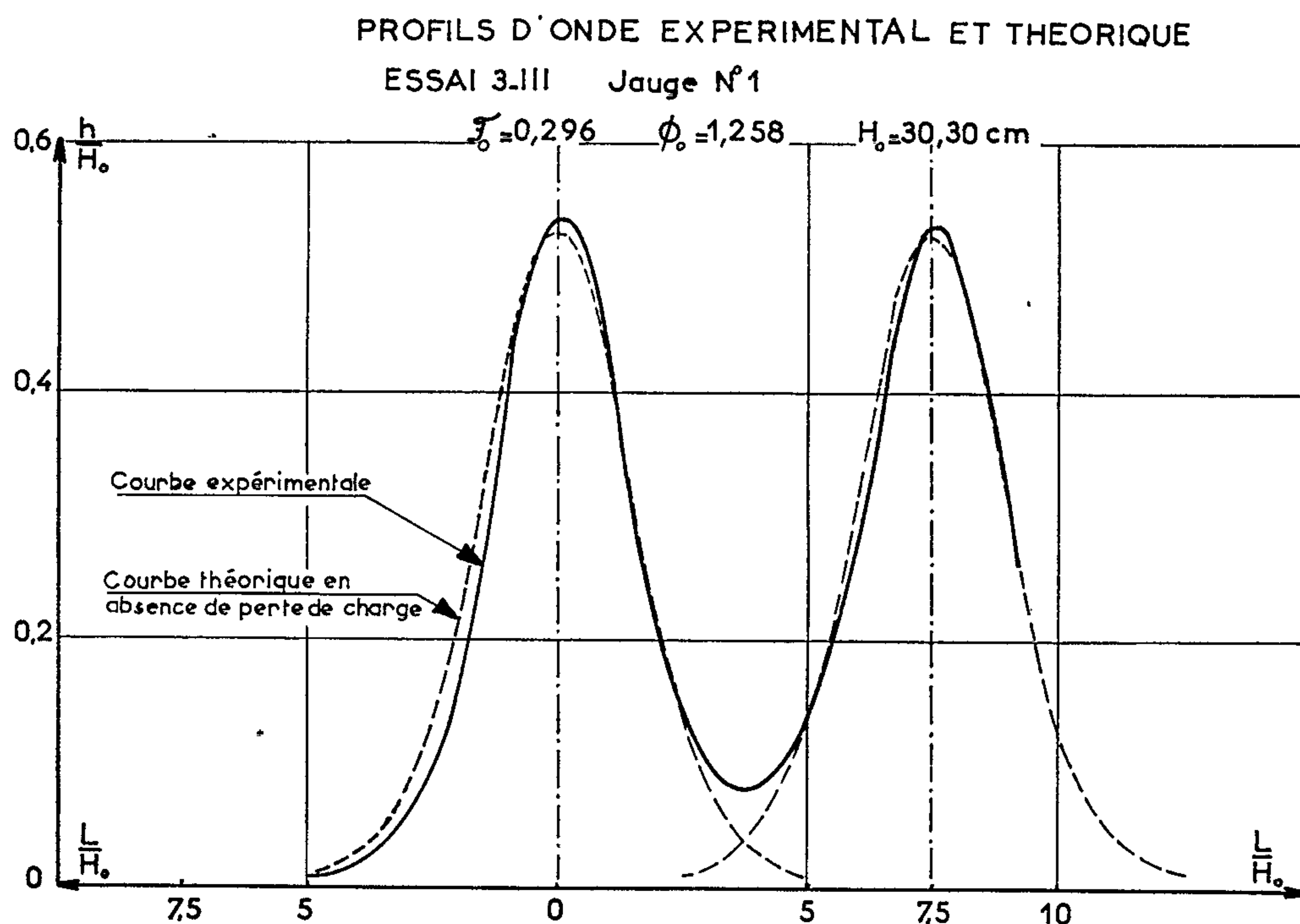


Fig. 3.

Longueur d'onde et célérité sont alors données par les formules

$$\lambda = \frac{4,41\,\Phi_0}{\sqrt{\Phi_0^2 - 1}} H_0, \qquad a = v_0 \pm \sqrt{g H_0 \left(1 + \frac{2 h_m}{H_0}\right)}.$$

Lorsqu'il y a une accélération du front d'onde le coefficient de forme d'onde

$$\eta = \frac{h_{max}}{h_m} = \frac{\arg \operatorname{th} t_\varepsilon}{t_\varepsilon}.$$

est différent de 2.

La surélévation maximale de l'ondulation secondaire est la même que celle de l'onde solitaire, soit $h_{max} = H_0(\Phi_0^2 - 1)$.

Des expériences réalisées au laboratoire sur un canal très lisse montrent une bonne concordance entre les profils expérimentaux et les profils théoriques (*fig.* 3).

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) F. Serre, *La Houille Blanche*, 1953, p. 374-388 et 830-872.

(2) J. Sandover et O. Zienkiewicz, *Experiments on Surge waves, Water Power*, n° 11, 1957, p. 418.

(3) J. Sandover et C. Taylor, *La Houille Blanche*, n° 3, 1963, p. 443.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse,*
2, *rue Camichel.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Étude statistique de la distribution des groupes complexes de taches solaires, suggérant une cause possible de leur formation.* Note (*) de Mme **Marie-Josèphe Martres-Trope**, présentée par M. André Couder.

On a déterminé statistiquement la proportion de groupes de taches magnétiquement complexes, en fonction de la latitude et de la phase du cycle solaire.

La grande majorité des groupes de taches solaires sont bipolaires, c'est-à-dire composés de deux taches (ou deux séries de taches) nettement séparées et de polarités magnétiques opposées. Cependant la classification magnétique des groupes de taches introduite par Hale et Nicholson [1] reconnaît à côté des bipolaires, ou β, des groupes complexes γ, où les polarités sont très irrégulièrement disposées, et des groupes semi-complexes ou $\beta\gamma$. Les groupes de ces classes sont rares — environ 3 % pour les $\beta\gamma$ et 0,5 % pour les γ — mais ils présentent un grand intérêt, en particulier à cause de leur productivité en éruptions.

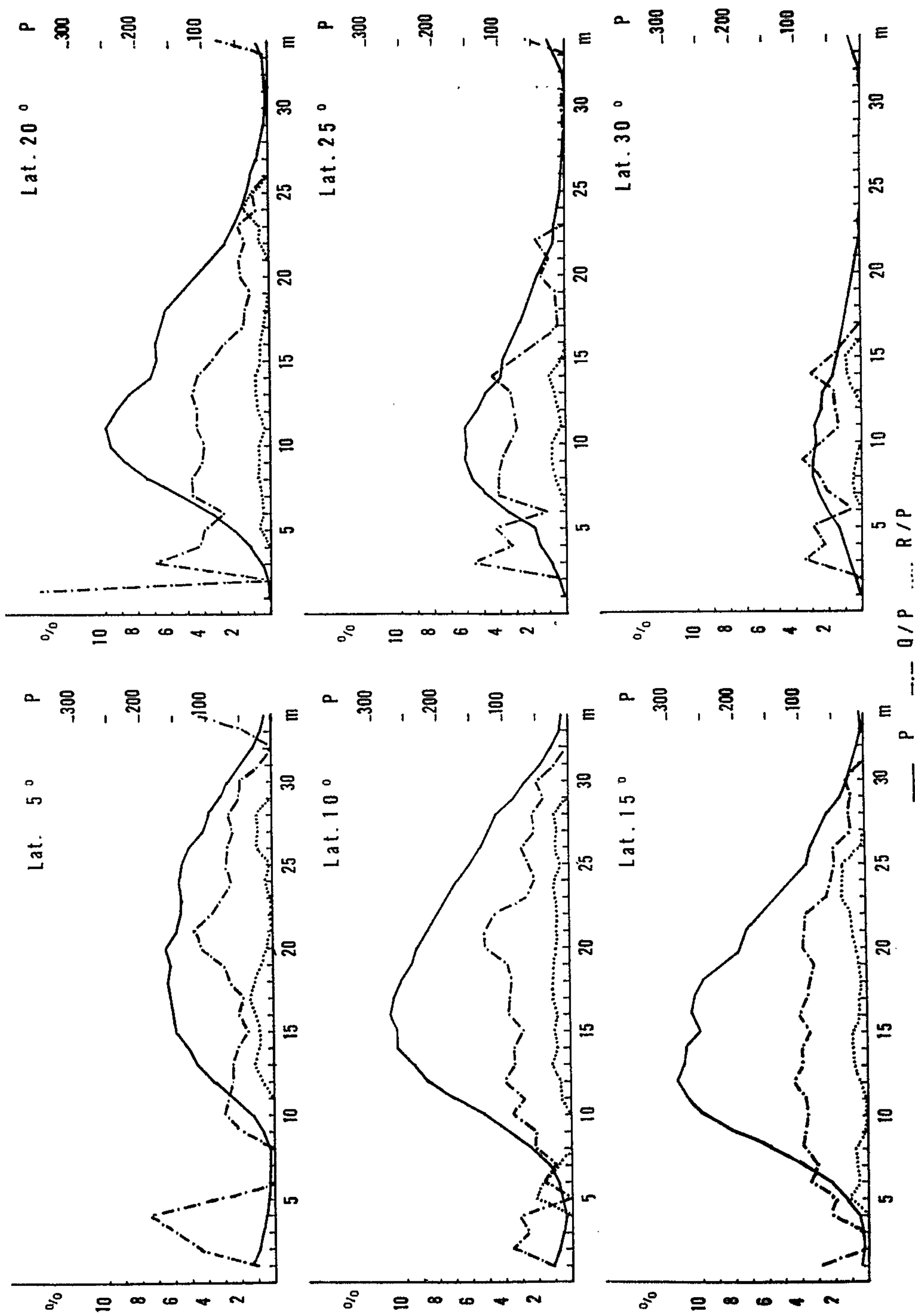
Le but du présent travail est de déterminer la distribution des groupes γ et $\beta\gamma$ en fonction de deux paramètres : latitude l et phase du cycle solaire m, et de la comparer à celle de l'ensemble des groupes.

Pour cela nous avons utilisé les données de l'Observatoire du Mount Wilson qui nous fournissent la classification magnétique de la quasi-totalité des groupes de taches pour une période supérieure à trois cycles undécennaux (mai 1920-décembre 1958), et qui présentent l'homogénéité nécessaire.

Le domaine de temps et de latitudes couvert par les observations a été découpé en éléments de quatre mois et de 5° respectivement pour les deux paramètres m et l, nous avons déterminé le nombre total de groupes P, le nombre Q de groupes $\beta\gamma$ et le nombre R de groupes γ pour chaque élément.

La distribution ainsi obtenue présente de larges fluctuations statistiques et a dû être lissée par moyennes glissantes; ce lissage a porté sur trois valeurs consécutives de m et deux valeurs de l.

Ensuite, nous avons obtenu la distribution moyenne sur un cycle solaire en sommant les résultats relatifs aux trois cycles disponibles, ce qui nécessite une superposition des trois cycles avec des phases convenables. Cette opération présente quelque arbitraire : elle est basée sur la comparaison des courbes donnant la variation de $\Sigma_l P$ (nombre total de groupes sommé sur toutes les latitudes) en fonction de m. Ces courbes coïncident au mieux si l'on superpose les périodes $m = 14$, 45 et 76, c'est-à-dire janvier-février-mars-avril 1925, mai-juin-juillet-août 1935 et septembre-octobre-novembre-décembre 1945.


Lat. 5°
Lat. 10°
Lat. 15°
Lat. 20°
Lat. 25°
Lat. 30°
%
P
m
—— P —.— Q/P ..... R/P

La figure donne en fonction de m et l la variation de P et celle des rapports Q/P et R/P, proportions des groupes $\beta\gamma$ et γ. Les groupes γ sont si rares que notre statistique n'a qu'une signification très limitée. Pour les $\beta\gamma$, on peut penser que les résultats n'ont un poids statistique suffisant que si le nombre total des groupes est assez grand, par exemple $P > 50$ « groupes par an ».

En se limitant aux zones du diagramme où cette condition est remplie, on constate une corrélation positive entre la *proportion* de groupes semi-complexes et le nombre total de groupes, particulièrement dans les phases de maximum et de déclin du cycle. Cette corrélation pourrait s'expliquer en supposant que de nombreux groupes $\beta\gamma$ et γ résultent de la superposition aléatoire de groupes normaux : la probabilité de telles superpositions augmente avec le nombre total des centres actifs présents sur le Soleil.

D'autre part, on constate une proportion anormalement élevée de groupes $\beta\gamma$ au début de cycle aux hautes latitudes et en fin de cycle aux basses latitudes (zone $m \leqq 7$). Pendant ces périodes, le nombre total des groupes est souvent inférieur à la valeur $P = 50$, mais on ne peut négliger cette indication qui révèle une anomalie importante dans la production de ces groupes.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) Hale et Nicholson, *Carnegie Institution of Washington Publication*, n° 498, Part I.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Introduction mathématique à l'étude du champ de Yang et Mills sur un espace temps courbe.* Note (*) de Mme **Hélène Kerbrat-Lunc**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Introduction du champ de Yang et Mills (1) sur un espace temps courbe au moyen d'un fibré principal (2) se projetant sur le fibré naturel.

1. Soit V_4 l'espace-temps de la Relativité générale et soit $E(V_4, G, p)$ un espace fibré principal de base V_4 et de groupe structural G où G est un groupe de Lie (de dimension N) d'automorphismes d'un espace vectoriel K de dimension p. Nous supposons qu'il existe un homomorphisme h de G sur le groupe de Lorentz homogène complet L (4).

Nous introduisons une projection H de $E(V_4, G, p)$ sur $\mathcal{E}(V_4)$, espace fibré des repères tangents à V_4, projection qui a les propriétés suivantes :

1° H est une application différentiable;

2° si $z \in p^{-1}(x)$, $H(z) \in \pi^{-1}(x)$ où π est la projection canonique de $\mathcal{E}(V_4)$;

3° $H(zg) = H(z).h(g)$ où $z \in E(V_4, G, p)$, $g \in G$.

On appelle variable de champ contravariante en un point x de V_4 une application ψ de $p^{-1}(x)$ dans K telle que

$$\psi(zg) = g\psi(z), \qquad \text{où } z \in p^{-1}(x), \qquad g \in G.$$

Une variable de champ covariante en x est une application φ de $p^{-1}(x)$ dans K* (dual de K) telle que

$$\varphi(zg) = \varphi(z)\, g^{-1}.$$

Par produit tensoriel nous définissons des variables de champ m fois contravariantes et n fois covariantes.

2. Soit Ω une connexion infinitésimale sur $E(V_4, G, p)$. Nous notons $\Omega = (\Omega^a{}_b) = (\Omega_\mu{}^a{}_b \theta^\mu)$ la matrice locale de la connexion ($a, b = 1, \ldots, p$; $\mu = 0, 1, 2, 3$). $\{G_I\}$ étant une base de l'algèbre de Lie $\mathcal{A}(G)$ de G, nous posons

$$\Omega_\mu = (\Omega_\mu{}^a{}_b) = G_I A^I{}_\mu \qquad (I = 1, \ldots, N).$$

Les coefficients $A^I{}_\mu$ seront appelés *les composantes locales du champ de Yang et Mills.*

A l'aide de la connexion Ω nous définissons pour les variables de champ la dérivée invariante qui est l'analogue de la dérivée covariante des tenseurs.

Pour étendre la notion de dérivée invariante aux variables de champ à valeurs dans l'algèbre de Lie $\mathcal{A}(G)$ nous sommes conduits à introduire les coefficients

$$\omega_\mu{}^K{}_I = A_\mu{}^J C_J{}^K{}_I,$$

où les $C_J{}^K{}_I$ sont les constantes structurales du groupe G. Nous avons alors pour les $G_I{}^a{}_b$:

$$D_\mu G_I{}^a{}_b = \partial_\mu G_I{}^a{}_b + \Omega_\mu{}^a{}_r G_I{}^r{}_b - \Omega_\mu{}^r{}_b G_I{}^a{}_r - \omega_\mu{}^K{}_I G_K{}^a{}_b.$$

Les G_I étant fixes ($\partial_\mu G_I = 0$), le choix des ω est équivalent aux relations

$$D_\mu G_I = 0.$$

3. Dans un changement de section locale de $E(V_4, G, p)$ au-dessus de V_4 défini par $z'(x) = z(x)\, g(x)$, la matrice de connexion se transforme suivant la loi

$$\Omega' = \operatorname{adj}(g^{-1})\, \Omega + g^{-1}\, dg.$$

D'autre part, à ce changement de section locale de $E(V_4, G, p)$ correspond par la projection H un changement local de repère tangent à V_4 exprimé par

$$\theta^\mu = \lambda^\mu{}_{\mu'}\, \theta^{\mu'},$$

où $\lambda(x) = (\lambda^\mu{}_{\mu'})$ est égal à $h(g(x))$.

Les matrices Ω_μ se transforment donc selon la loi

$$\Omega_{\mu'} = \lambda^\mu{}_{\mu'} \operatorname{adj}(g^{-1})\, \Omega_\mu + \lambda^\mu{}_{\mu'}\, g^{-1}\, \partial_\mu g.$$

Pour un changement de section locale infinitésimal de $E(V_4, G, p)$ exprimé par

$$g(x) = e + \delta g(x) = e + \delta\xi^I(x)\, G_I,$$

nous allons en déduire la loi de transformation infinitésimale pour les composantes du champ de Yang et Mills. Posons

$$A^I{}_{\mu'} = \delta^\mu{}_{\mu'}\,(A^I{}_\mu + \delta A^I{}_\mu)\,; \qquad \lambda^\mu{}_{\mu'} = \delta^\mu{}_{\mu'} + \delta\lambda^\mu{}_{\mu'}.$$

Nous obtenons ainsi

$$\delta A^J{}_\mu = A^J{}_\nu\, \delta\lambda^\nu{}_\mu + C_J{}^I{}_K\, A^J{}_\mu\, \delta\xi^K + \partial_\mu\, \delta\xi^I.$$

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) B. DE WITT, Cours des Houches, 1963.

(2) LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions*, Paris, Dunod, 1955.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre Curie*, *Paris*, 5e.)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Diffraction, par un cylindre circulaire parfaitement conducteur, du rayonnement d'un doublet électrique dont l'axe est parallèle à celui du cylindre.* Note (*) de MM. **Louis Robin** et **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un système cartésien rectangulaire $Oxyz$, le cylindre, de longueur infinie, a pour axe Oz; son rayon est a. Le doublet, d'axe parallèle à Oz, est situé sur Ox, à la distance ρ_0 de l'origine.

En coordonnées du cylindre circulaire (z, ρ, φ), nous avons

$$ds^2 = dz^2 + d\rho^2 + \rho^2\, d\varphi^2. \tag{1}$$

Le champ électrique incident ou primaire a pour valeur [1] :

$$\vec{E} = \frac{-i}{\varepsilon\omega} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{\Pi}, \tag{2}$$

avec

$$\vec{\Pi} = \frac{\vec{M}_0}{4\pi} \frac{e^{-ikR}}{R} \quad \left(\frac{M_0}{4\pi} \frac{e^{-ikR}}{R}, 0, 0\right), \tag{3}$$

où R est la distance du doublet au point d'observation M.

Soit un vecteur $\vec{A}$ (A, o, o). Le calcul nous donne

$$\operatorname{rot}_z \vec{A} = 0, \qquad \operatorname{rot}_\rho \vec{A} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial A}{\partial \varphi}, \qquad \operatorname{rot}_\varphi \vec{A} = -\frac{\partial A}{\partial \rho}. \tag{4}$$

Il en résulte

$$\operatorname{rot}_z \operatorname{rot} \vec{A} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial A}{\partial \rho}\right) - \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 A}{\partial \varphi^2}; \tag{5}$$

soit, avec $\vec{A} = \vec{\Pi}$,

$$\operatorname{rot}_z \operatorname{rot}\left(\frac{\vec{M}_0}{4\pi} \frac{e^{-ikR}}{R}\right) = -\frac{M_0}{4\pi}\left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{e^{-ikR}}{R}\right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \frac{e^{-ikR}}{R}\right]. \tag{6}$$

Nous appliquons la formule suivante [2] :

$$\frac{e^{-ikR}}{R} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda)\, J_n(\rho\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{-\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}. \tag{7}$$

Dans cette formule, C_1 désigne l'axe réel, de o à $+\infty$, avec un petit demi-cercle centré en $\lambda = k$, décrit du côté imaginaire positif; sur (o, k), nous avons donc $\lambda - k = e^{i\pi}(k - \lambda)$. Les J sont les fonctions de Bessel de première espèce classiques.

En outre, nous avons posé

$$\varepsilon_0 = 1, \qquad \varepsilon_n = 2 \quad (n \geq 1); \qquad z' = |z|. \tag{7 bis}$$

La formule (7) suppose $z' \neq 0$.

Cette formule (7) résulte immédiatement de la formule bien connue :

$$\frac{e^{-ikR}}{R} = \int_{C_1} J_0(\rho'\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}, \tag{8}$$

où ρ' désigne la deuxième coordonnée du point M par rapport à un système cylindrique d'axe parallèle au premier, ayant son origine au doublet. Et de la formule d'addition de la fonction J_0.

La composante E_{zp} du champ électrique incident nous est donnée par (2), (6) et (7). Nous dérivons terme à terme le second membre de (7).

Or, en vertu de l'équation de Bessel, nous avons

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{n^2}{\rho^2}\right) J_n(\rho\lambda) = -\lambda^2 J_n(\rho\lambda). \tag{9}$$

Il vient donc

$$E_{zp} = \frac{-iM_0}{4\pi\varepsilon\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda)\, J_n(\rho\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda^3\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}, \tag{10}$$

avec $z' \neq 0$.

Au champ incident se superpose un champ secondaire, de façon que la composante tangentielle du champ électrique total soit nulle pour $\rho = a$, quels que soient z et φ. Nous nous occupons d'abord de la composante E_z. Nous verrons ensuite que la condition aux limites relative à E_φ est alors vérifiée elle aussi.

Nous appliquons la méthode de Bromwich-Borgnis. La fonction de Bromwich U, correspondant au rayonnement secondaire, vérifie l'équation

$$\frac{\partial^2 U}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial U}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 U}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + k^2 U = 0. \tag{11}$$

Séparation des variables :

$$U(z, \rho, \varphi) = f(z)\, g(\rho)\, h(\varphi). \tag{12}$$

Nous trouvons

$$\frac{g''}{g} + \frac{1}{\rho}\frac{g'}{g} + \frac{1}{\rho^2}\frac{h''}{h} + \frac{f''}{f} + k^2 = 0, \tag{13}$$

soit

$$\frac{g''}{g} + \frac{1}{\rho}\frac{g'}{g} + \frac{1}{\rho^2}\frac{h''}{h} = -\left(\frac{f''}{f} + k^2\right) = -\lambda^2, \tag{14}$$

d'où

$$f'' - (\lambda^2 - k^2) f = 0. \tag{15}$$

Nous choisissons la solution particulière, s'annulant pour $z' \to \infty$:

$$f(z) = F_n(\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}}. \tag{16}$$

Ensuite,

$$\frac{g''}{g} + \frac{1}{\rho}\frac{g'}{g} + \lambda^2 = -\frac{1}{\rho^2}\frac{h''}{h}, \tag{17}$$

$$\rho^2\left(\frac{g''}{g} + \frac{1}{\rho}\frac{g'}{g} + \lambda^2\right) = -\frac{h''}{h} = n^2. \tag{18}$$

Nous choisissons les solutions :

(19) $h(\varphi) = 1$ pour $n = 0$; $h(\varphi) = 2\cos n\varphi$ pour $n \geqq 1$.

Enfin,

(20) $$g'' + \frac{1}{\rho} g' + \left(\lambda^2 - \frac{n^2}{\rho^2}\right) g = 0;$$

nous choisissons

(21) $$g(\rho) = H_n^{(2)}(\lambda\rho),$$

à cause des propriétés d'onde divergente de la fonction $H_n^{(2)}$.

Nous écrivons la fonction de Bromwich secondaire

(22) $$U(z, \rho, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} F_n(\lambda)\, H_n^{(2)}(\rho\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}}\, d\lambda.$$

L'onde secondaire doit être, comme l'onde incidente, une onde TM($H_z = 0$). Nous avons donc

(23) $$E_{zs} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + k^2 U,$$

(24) $$E_{zs} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} F_n(\lambda)\, H_n^{(2)}(\rho\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}}\, \lambda^2\, d\lambda.$$

Nous exprimons la condition $E_{zp} + E_{zs} = 0$, pour $\rho = a$, quels que soient z et φ. (10) et (24) nous donnent

(25) $$F_n(\lambda) = \frac{iM_0}{4\pi\varepsilon\omega} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}} J_n(\rho_0\lambda) \frac{J_n(a\lambda)}{H_n^{(2)}(a\lambda)},$$

(26) $$E_z = E_{zp} + E_{zs} = \frac{-iM_0}{4\pi\varepsilon\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda) \times \left[J_n(\rho\lambda) - \frac{J_n(a\lambda)}{H_n^{(2)}(a\lambda)} H_n^{(2)}(\rho\lambda)\right] e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda^3\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}},$$

toujours avec $z' \neq 0$.

Montrons maintenant que la condition $E_{\varphi p} + E_{\varphi s} = 0$ est aussi vérifiée pour $\rho = a$, quels que soient z et φ.

Nous avons :

(27) $$E_{\varphi p} = \frac{-i}{\varepsilon\omega} \operatorname{rot}_\varphi \operatorname{rot} \vec{\Pi} = \frac{-iM_0}{4\pi\varepsilon\omega} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial z\, \partial\varphi} \frac{e^{-ikR}}{R},$$

(28) $$E_{\varphi s} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 U}{\partial z\, \partial\varphi},$$

(29) $$\frac{-iM_0}{4\pi\varepsilon\omega} \frac{e^{-ikR}}{R} + U = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} \left[\frac{-iM_0}{4\pi\varepsilon\omega} J_n(\rho_0\lambda)\, J_n(\rho\lambda) \times \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}} + F_n(\lambda)\, H_n^{(2)}(\rho\lambda)\right] e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}}\, d\lambda.$$

Il résulte bien de l'expression (25) de $F_n(\lambda)$ que la condition

$$\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial\varphi}\left(\frac{-\,i\,M_0}{4\,\pi\varepsilon\omega}\,\frac{e^{-ikR}}{R}+U\right)_{\rho=a}=0,$$

est vérifiée.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, Paris, 1963, p. 296.

(2) W. Magnus et F. Oberhettinger, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik*, 2e édit., 1948, p. 204.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, Seine.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les formules de masses fortes et électromagnétiques des particules élémentaires.* Note de MM. **Moshé Flato** et **Joël Sternheimer**, présentée par M. Louis de Broglie.

En groupant phénoménologiquement, selon leur spin J^P, des particules expérimentalement bien connues, on propose une formule de masse pour les baryons (masses fortes et électromagnétiques) et les mésons. On suggère une explication théorique possible, en utilisant le procédé d'unification des algèbres de Lie qui décrivent les symétries externes (Poincaré) et internes.

I. 1. En suivant [1] et [2], nous définissons l'algèbre de Lie unifiante de l'ALP (algèbre de Lie de Poincaré) et de l'algèbre de Lie interne comme une algèbre de Lie qui — en gros — les couple ensemble d'une manière économique et non triviale. On montre [1] que pour cela l'algèbre de Lie interne doit être aussi de type lorentzien. En principe, nous trouvons en procédant ainsi que $p^\mu p_\mu$ — le carré de la masse physique qui appartient à l'algèbre enveloppante de l'ALP — ne commute pas avec tout générateur de la symétrie interne. Afin d'avoir un invariant (que nous proposons d'appeler un *nombre quantique global*), nous devons corriger $p^\mu p_\mu$. Pour une unification convenable, cette correction donne une formule de masse pour les particules élémentaires, qui exprime le carré de leurs masses en une combinaison linéaire (avec des coefficients différents pour chaque J^P) de certains générateurs de l'algèbre enveloppante de la symétrie interne.

2. Appliquant cette technique au cas de SL(3 C) considéré comme algèbre de Lie interne (puisqu'il contient deux sous-groupes respectivement isomorphes à SU_3 et à L_p^+ — le groupe de Lorentz homogène orthochrone propre), nous obtenons la formule de masse suivante :

$$m^2 = m_0^2 + a(\mathcal{T}.\mathcal{C})\,Y + b\,I(I+1) + cYI_3 + d(\mathcal{T}.\mathcal{C})\,I_3 \qquad (1)$$

[Y étant l'hypercharge, I l'isospin de troisième composante I_3, et m_0^2, a, b, c, d des constantes; le produit $\mathcal{T}.\mathcal{C}$ tenant compte des antiparticules [3]]. Cette formule donne d'excellents résultats pour les baryons : pour les différences électromagnétiques à l'intérieur de chaque isomultiplet, les termes $cYI_3 + d(\mathcal{T}.\mathcal{C})\,I_3$ qui font intervenir les différences des carrés des masses donnent de très bons résultats vis-à-vis de la situation expérimentale; de plus, ces termes permettent de *définir* les *masses fortes* comme les *moyennes quadratiques* $\langle m^2\rangle^{1/2}$ *des masses de chaque isomultiplet*, car, d'après (1),

$$\langle m^2\rangle = m_0^2 + a(\mathcal{T}.\mathcal{C})Y + b\,I(I+1), \qquad (2)$$

ce qui est, comme on le verra, en excellent accord avec l'expérience.

3. Le cas des mésons est plus compliqué : phénoménologiquement, on obtient pour les masses fortes la formule

$$\langle m^2\rangle = m_0^2 + an + b\,I(I+1), \qquad (3)$$

où n est un nombre quantique entier non nécessairement conservé par les interactions fortes. On voit que ce nombre n — sans doute une sorte de nombre quantique principal — contribue aux niveaux d'oscillation de $\langle m^2 \rangle$. Il est fort probable que nous avons ici affaire à un « modèle de couches généralisé ». Mais, comme en spectroscopie nucléaire, nous en savons très peu sur l'origine des forces, et il est difficile pour l'instant de pousser plus loin l'analogie avec l'atome de Bohr.

II. Passons maintenant à la partie phénoménologique.

1. Baryons. — *a.* Pour l' « octet » de spin $(1/2)^+$ qui comprend les isomultiplets $N(n, p)$, $\Sigma(\Sigma^-, \Sigma^0, \Sigma^+)$, $\Lambda(\Lambda^0)$ et $\Xi(\Xi^-, \Xi^0)$, on obtient huit relations du type (1) pour cinq constantes, ce qui donne trois relations de compatibilité (RC) : deux électromagnétiques et une forte; notant m_P la masse de la particule (*resp.* la masse forte de l'isomultiplet) P, on devra avoir

$$(4)\qquad (m^2_{\Xi^-} - m^2_{\Xi^0}) + (m^2_n - m^2_p) = 2(m^2_{\Sigma^0} - m^2_{\Sigma^+}) = 2(m^2_{\Sigma^-} - m^2_{\Sigma^0})$$

(c'est-à-dire en particulier $m^2_\Sigma = m^2_{\Sigma^0}$), et

$$(5)\qquad 4(m^2_N + m^2_\Xi) = 3\,m^2_\Sigma + 5\,m^2_\Lambda.$$

Si l'on prend, pour être en accord avec les différentes données les plus récentes [en tenant compte à la fois de ([4]) à ([7])],

$$m_n = 939{,}550 \pm 0{,}005,\qquad m_p = 938{,}256 \pm 0{,}005,\qquad m_{\Sigma^-} = 1196{,}5 \pm 0{,}8,$$
$$m_{\Sigma^0} = 1192{,}4 \pm 0{,}4,\qquad m_{\Sigma^+} = 1189{,}38 \pm 0{,}17,\qquad m_{\Lambda^0} = 1115{,}39 \pm 0{,}12,$$
$$m_{\Xi^-} = 1321{,}2 \pm 0{,}6,\qquad \text{et}\qquad m_{\Xi^0} = 1315{,}1 \pm 1{,}7$$

(valeurs en MeV), (4) est bien vérifiée (l'expérience étant cependant ici peu précise), et (5) s'écrit (en BeV^2)

$$(6)\qquad 10{,}476 \pm 0{,}012 = 10{,}486 \pm 0{,}004$$

et est donc excellemment vérifiée : précision de 0,46 ‰ pour une marge tolérée de 0,8 ‰ [alors que la formule d'Okubo correspondant à (5) présente un écart de 5 ‰ pour la même marge expérimentale de 0,8 ‰]. La précision de la vérification de (5) (qui n'est plus vérifiée si l'on remplace par exemple m_Σ par m_{Σ^-}) confirme (4), à cause de la définition de la masse forte de l'isomultiplet; de plus, comme dans (6) les marges se chevauchent sans se recouvrir, on peut préciser les valeurs des masses : les valeurs ainsi obtenues vérifient (4) avec une précision bien accrue [ce qui montre sa compatibilité avec (5)] et, itérant le procédé entre (4) et (5) supposées simultanément exactes, on obtient

$$m_{\Sigma^-} = 1195{,}97 \pm 0{,}25,\qquad m_{\Sigma^0} = 1192{,}63 \pm 0{,}17,$$
$$m_{\Xi^-} = 1321{,}48 \pm 0{,}32,\qquad \text{et}\qquad m_{\Xi^0} = 1316{,}48 \pm 0{,}32;$$

les coefficients de (1), calculés avec ces valeurs, permettent d'obtenir la masse de toute particule de spin $(1/2)^+$ avec une précision de l'ordre de 1 ‰. On peut donc, en résumé, considérer (1) comme remarquablement vérifiée

pour le spin $(1/2)^+$. Naturellement, cette formule reste la même pour les antiparticules des précédentes.

b. Spin $(3/2)^+$: le quadruplet $N^*_{33} = \Delta$, le triplet Y^*_{13}, le doublet Ξ^*_{13} et le singulet Ω^- donnent lieu à quatre RC électromagnétiques (que l'expérience ne permet pas encore de vérifier) et une RC forte, qui s'écrit

$$m^2_{\Omega^-} + 3\, m^2_{Y^*_{13}} = m^2_{N^*_{33}} + 3\, m^2_{\Xi^*_{13}}, \tag{7}$$

ce qui, avec ([7]), est vérifié avec une précision de 0,35 ‰ pour une marge de 1,8 ‰ (et est d'ailleurs, sans l'entraîner, mathématiquement compatible avec une progression arithmétique des masses).

c. Pour le spin $(5/2)^+$, la RC forte doit être de même forme que (5); or [notant une particule $P(J^P, I, Y, m)$] $N^*_{15}[(5/2)^+, 1/2, 1, 1688]$, $Y^*_{05}[(5/2)^+, 0, 0, 1815)$, $\Xi^*_1(?, 1/2, -1, 1810 \pm 20)$ et $Y^*_1(?, 1, 0, 1660 \pm 10)$ vérifient

$$4(m^2_{N^*_{15}} + m^2_{\Xi^*_1}) = 3\, m^2_{Y^*_1} + 5\, m^2_{Y^*_{05}} \tag{8}$$

à une assez bonne précision (4 ‰ pour une marge de 8 ‰) : il est donc permis de penser que les deux spins inconnus sont $(5/2)^+$; on doit en tout cas s'attendre à ce que les résonances de spin $(5/2)^+$ de Ξ et Σ vérifient (8) avec N^*_{15} et Y^*_{05}. Les coefficients de (2), calculés avec ces particules, donnent pour $Y = 1$ et $I = 3/2$ une masse de 1440 ± 40 MeV, peut-être celle de $(?, 3/2, 1, \simeq 1400)$ signalée en ([5]).

2. MÉSONS. — *a. Spin* 0^- : η, K, π et sans doute $(\eta 2\pi)$ [*cf.* ([7])] ayant le spin 0^-, elles doivent vérifier une RC déduite de (3) si l'on suppose cette formule vraie : si nous posons $n_\eta = 1$, $n_K = 2$, $n_\pi = 3$ et $n_{\eta 2\pi} = 4$ (n distingue bien ainsi η de $\eta 2\pi$), nous obtenons

$$13\, m^2_\eta + 9\, m^2_\pi + 2\, m^2_{\eta 2\pi} = 24\, \bar{m}^2_K, \tag{9}$$

ce qui, avec ([7]), est vérifié avec une précision meilleure que 1,3 ‰ pour une marge tolérée de 1,8 ‰, ce qui justifie nos hypothèses; supposant (9) exacte, on peut préciser

$$m_{K^0} = 498,3 \pm 0,2, \qquad m_\eta = 548,5 \pm 0,3, \qquad m_{\eta 2\pi} = 956,8 \pm 0,8 \text{ MeV}$$

et calculer les coefficients de (3) : pour $n = 0$ et $J = 0$, (3) donne une masse, 310 ± 1 MeV, qui est exactement celle de ω_{ABC}[([5]), p. 18], de spin 0 et parité mal connue, qui apparaît ainsi comme « masse de base » dans le spectre des mésons de spin 0^-(car $n = 0$ est la plus petite valeur de n donnant ici une masse réelle).

b. Spin 1^- : Prenant, pour ρ, K^*, φ et ω de spin 1^-, les valeurs respectives 0, 2, 4 et 1 pour n, il vient

$$11\, m^2_\varphi + 9\, m^2_\rho + 4\, m^2_\omega = 24\, m^2_{K^*}, \tag{10}$$

ce qui, avec ([7]) — et $m_\rho = 759 \pm 6$, *cf.* ([5]) et ([7]) — est vérifié avec une précision de 0,5 ‰ pour une marge de 3,4 ‰, et permet de préciser $m_\rho = \langle m^2_\rho \rangle^{1/2} = 758 \pm 4$. On voit, de plus, qu'on doit s'attendre,

si n est bien un nombre quantique principal, à obtenir une particule pour $n = 3$: or ceci, pour $I = 1$, donne pour masse 1000 ± 4 MeV; la particule en question pourrait donc être le méson (3π) de masse 1000 ± 10, d'isospin ≥ 1 et de spin inconnu mentionné dans (5) (p. 8).

(1) M. Flato et D. Sternheimer, *Nucl. Phys.* (à paraître).
(2) D. Bohm, M. Flato, F. Halbwachs, P. Hillion et J.-P. Vigier, *Phys. Rev. Letters* (à paraître).
(3) M. Flato, G. Rideau et J.-P. Vigier, *Nucl. Phys.* (à paraître).
(4) M. Roos, *Rev. Mod. Phys.*, 35, 1963, p. 314.
(5) M. Roos, *Nucl. Phys.*, 52, 1964, p. 1-24.
(6) *Proc. of the Sienna Int. Conf. on Elem. Part.*, Frascati Nat. Lab., 1963.
(7) *Proc. of the Dubna Int. Conf. on Elem. Part.*, 1964 (à paraître).

(*Institut Henri-Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CALORIMÉTRIE. — *Mesure de la chaleur spécifique entre* 1,2 *et* 4,4°K *d'un monocristal de béryllium.* Note (*) de M. **Eberhard Gmelin**, transmise par M. Louis Néel.

On trouve une température de Debye de $\theta = 1390$°K pour un monocristal de béryllium contenant environ 100.10^{-6} d'impuretés.

Les mesures de la chaleur spécifique [(1), (2)] et de la résistivité électrique [(3), (4)] du béryllium, entreprises pour déterminer la température de Debye θ, montrent une dispersion de θ suivant les impuretés contenues dans l'échantillon. La forte influence des impuretés du béryllium sur sa chaleur spécifique est connue également dans le domaine de 300 à 900°K [(5), (6)]; il semblait donc intéressant de faire une étude sur du béryllium extrêmement pur.

L'échantillon, un barreau de 16,8 g fourni par le C. E. A. (C. E. N., Grenoble), est fabriqué par fusion sous ultravide par bombardement électronique du béryllium S. R.-Péchiney et ensuite purifié par fusion de zone flottante sous argon (7). Les dosages des impuretés ont été effectués par irradiation aux neutrons thermiques (8) et par spectrométrie d'émission. Ils donnent une valeur globale de 100.10^{-6} pour les impuretés. Les teneurs moyennes en parties par million (valeur moyenne par mesure aux deux extrémités du monocristal) des impuretés les plus importantes, déterminées respectivement par activation (I) et par spectrométrie d'émission (II) sont :

(I).		(II).			
Al	7	B	< 1	Ni	4
Cr	2	K	<30	Pd	8
Cu	3	Cd	< 1	Si	20
N_2	12	Fe	18	Sn	<15
Ta	10	Li	< 3	Reste	< 1
Zn	< 5	Mg	10		
Reste	< 1				

Une mesure de la résistivité électrique résiduelle à basse température par la méthode d'induction en courant continu (9) a été réalisée par J. Hillairet (C. E. N., Grenoble); elle donne un rapport moyen $\rho_{300°K}/\rho_{20°K} = 220$ (l'axe du barreau est à environ 75° de l'axe sénaire du cristal). Les mesures de la chaleur spécifique C ont été effectuées aux températures de l'hélium liquide dans un calorimètre sans gaz d'échange : de faibles quantités d'hélium gazeux absorbé pourraient provoquer une augmentation notable de la chaleur spécifique, par suite de la faible capacité calorifique du béryllium. Le contact thermique entre le bain et l'échantillon est fait par contact mécanique (10). La figure montre C/T en fonction de T^2.

On remarque l'imprécision des valeurs de C inférieures à 10^{-5} J/°K. Les erreurs systématiques maximales sont estimées à 0,5 % au-dessus de 2°K et à 1 % vers 1°K. La chaleur spécifique du béryllium entre 1,2 et 4,4°K est représentée par la formule suivante, calculée par dépouillement de tous les points de mesure d'après la méthode des moindres carrés :

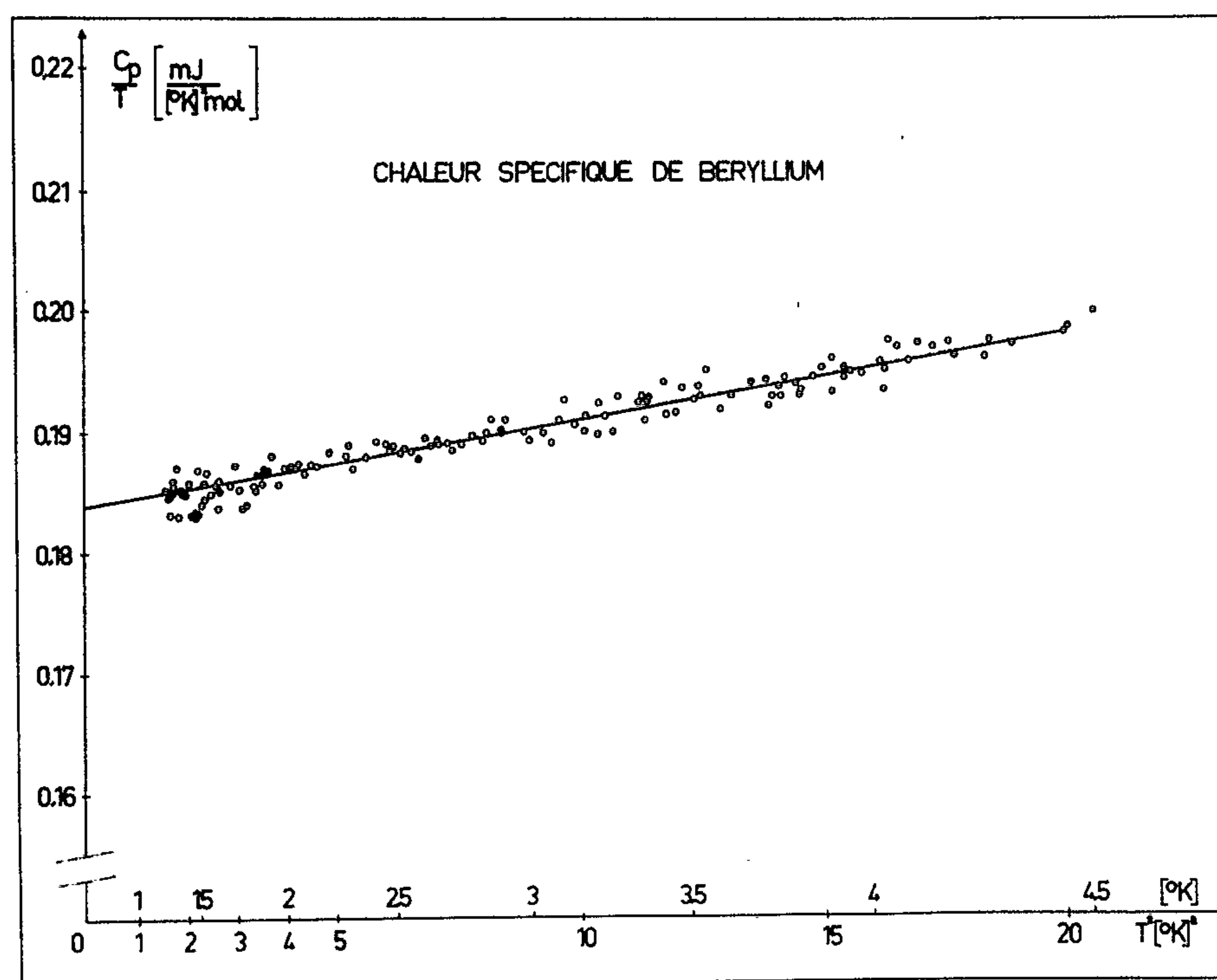
$$C = (0,184 \pm 0,002)\,T + (0,716 \pm 0,05)\,.\,10^{-3}\,T^3 \quad (\text{mJ/mole.°K}),$$

où T est pris suivant l'échelle de températures ^{4}He (N. B. S., 1958). Nous déduisons pour le béryllium une température de Debye de

$$\theta = (1\,390 \pm 30)\,°\text{K}$$

et une constante de la chaleur spécifique électronique de

$$\gamma = (0,184 \pm 0,02) \quad (\text{mJ/mole.°K}^2).$$



Notre valeur de θ est nettement supérieure à celles déterminées antérieurement, soit 1160 pour l'échantillon de Hill et Smith (2) avec 5 000.10^{-6}, 1240 pour celui de Reich, Vu Quang et Bonmarin (3) avec 2 000.10^{-6} et 1290 pour un échantillon, que nous avons antérieurement mesuré, avec 500.10^{-6}.

Il paraît donc intéressant de faire une étude sur l'influence de faibles pourcentages d'impuretés sur les valeurs de θ et de γ relatives au béryllium.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) K. CRISTESCU et F. E. SIMON, *J. Phys. Chem.*, B, 25, 1934, p. 273.
(2) R. W. HILL et P. L. SMITH, *Phil. Mag.*, 68, 1953, p. 636.
(3) R. REICH, K. VU QUANG et J. BONMARIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5558.
(4) D. K. MAC DONALD et K. MENDELSSOHN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 202, 1950, p. 524.
(5) D. C. GINNINGS, T. B. DOUGLAS et A. F. BALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1236.
(6) J. W. HOLLIDAY, *Defense Metals Information Center*, Ohio, D. M. I. C., Mem. 36, 19 octobre 1959.
(7) B. SCHAUB et G. CABANE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 444.
(8) J. PETIT, B. SCHAUB et CH. ENGELMANN, *B. J. S. T.*, 62, juin 1962; P. ALBERT, CH. ENGELMANN, S. MAY et J. PETIT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 119.
(9) J. DELAPLACE et J. HILLAIRET, Rapport C. E. A. n° 2402, 1964.
(10) J. ASLANIAN et L. WEIL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1468.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*,
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

MAGNÉTISME. — *Préparation, propriétés cristallines et magnétiques de l'orthotitanate de manganèse* Mn_2TiO_4. Note (*) de MM. **Antoine Hardy**, **André Lecerf**, **Maurice Rault** et **Gérard Villers**, transmise par M. Louis Néel.

L'orthotitanate de manganèse Mn_2TiO_4 existe sous deux formes allotropiques. La phase α quadratique a pour paramètres $a = 8{,}726$ Å et $c = 8{,}567$ Å, la phase β cubique, de paramètre $a = 8{,}679$ Å, est un spinelle inverse. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ qui est probablement du type ordre-désordre s'effectue vers 770°C. Les deux variétés sont ferrimagnétiques à basse température; la valeur de la saturation absolue de la phase β est de $0{,}5\,\mu_B$.

Étudiant le système TiO_2-MnO, Grieve et White [1] puis Musikhin et Esin [2] ont mis en évidence deux composés définis : le métatitanate Mn_2TiO_3 et l'orthotitanate Mn_2TiO_4. Holgerson et Herlin [3] ont montré que l'orthotitanate possède la structure spinelle, ce composé a fait par ailleurs l'objet d'une brève étude magnétique [4]. Mn_2TiO_4 n'avait pas jusqu'ici été obtenu pur, condition préalable à une étude approfondie.

Cette préparation a été réalisée à partir d'un mélange aussi intime que possible de TiO_2 amorphe et de carbonate de manganèse tel que le rapport atomique Mn/Ti soit égal à 2. Mn_2TiO_4 ne devant contenir que du manganèse bivalent et du titane tétravalent, nous avons opéré en atmosphère d'hydrogène saturée en vapeur d'eau à 25°C, ce qui donne des résultats satisfaisants dans un large intervalle de température. Des traitements thermiques appropriés, séparés par des broyages, permettent d'obtenir une réaction totale. Le tableau I résume une préparation type.

Tableau I.

Atmosphère.	Température (°C).	Durée (h).
H_2 saturé en vapeur d'eau à 25°C	500	10
	1000	10
Azote R	1000	85
	1100	85

Les produits sont contrôlés par diffraction X et leur composition chimique est vérifiée.

Un premier échantillon de Mn_2TiO_4 a été refroidi sous azote R de 1100 à 900°C à 20°C/h, puis de 900 à 450°C à 10°C/h; un second a été trempé à partir de 1100°C.

L'analyse radiocristallographique qualitative montre que par refroidissement lent nous obtenons une phase quadratique que nous appellerons Mn_2TiO_4 α et par trempe une phase cubique β; la variété cubique est donc métastable à température ambiante. L'analyse thermique différentielle nous a permis de constater que la transformation de la variété α en β s'effectuait vers 770°C.

Dans l'étude quantitative nous avons évité l'emploi du rayonnement K_α du fer souvent utilisé dans le cas des composés du manganèse. En effet, la dispersion anormale au voisinage de la discontinuité d'absorption rend les facteurs atomiques de diffusion de Ti^{4+} et Mn^{2+} extrêmement voisins ([5]). Le rayonnement K_α du cuivre nous a paru plus convenable.

Les paramètres de $Mn_2TiO_4\,\alpha$ correspondant à une maille à faces centrées sont :

$$a = 8{,}726 \pm 0{,}001\ \text{Å},$$
$$c = 8{,}567 \pm 0{,}004\ \text{Å},$$
$$\frac{c}{a} = 0{,}982.$$

Le spectre de poudre Debye-Scherrer de $Mn_2TiO_4\,\beta$ possède des raies caractéristiques du groupe d'espace $O_h^7\,F\,d\,3\,m$, le paramètre a pour valeur

$$a = 8{,}679 \pm 0{,}001\ \text{Å}.$$

A partir du paramètre on calcule la densité pour une maille contenant huit motifs Mn_2TiO_4 : $d = 4{,}506$. La valeur mesurée par une méthode hydrostatique dans l'orthophtalate de diéthyle :

$$d = 4{,}482 \pm 0{,}005$$

est en bon accord avec la valeur calculée. La structure est donc bien du type spinelle.

On désignera, dans ce qui suit, par β le taux d'inversion (pourcentage d'ions Mn^{2+} en position tétraédrique) et par δ la variation de la coordonnée réduite de l'atome d'oxygène par rapport à un réseau idéalement compact. Les valeurs de β et δ ont été déterminées suivant la méthode préconisée par Huber ([6]).

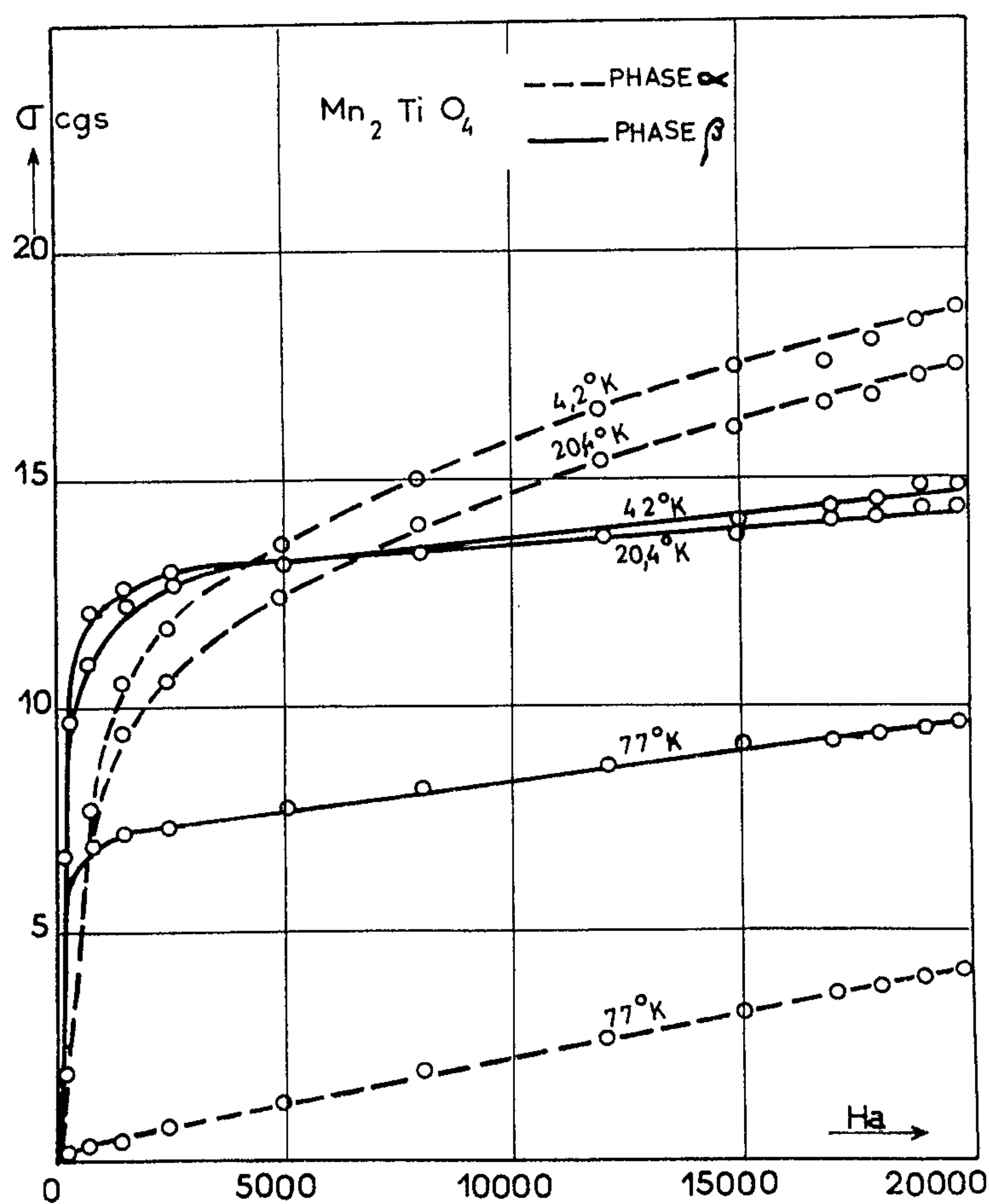
TABLEAU II.

		Calculé.	
	Observé.	Normal.	Inverse.
$\frac{I_{400}}{I_{220}}$	0,71	1,48	0,77
$\frac{I_{422}}{I_{400}}$	0,48	0,28	0,48
$\frac{I_{422}}{I_{440}}$	0,22	0,16	0,22

On peut calculer β à partir des rapports des intensités du tableau II sélectionnés parce qu'ils varient fortement avec β et faiblement avec δ. La marge d'erreur est de 10 %; Mn_2TiO_4 est donc un spinelle au moins 90 % inverse.

Cette valeur de β permet de calculer en fonction de δ le facteur de véracité R traduisant l'accord entre les intensités calculées et observées. R est minimal pour $\delta = 0{,}006$, il est alors égal à 0,05.

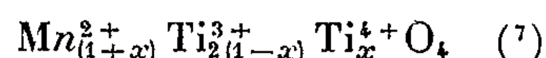
Les distances A-O et B-O déduites du paramètre a et de c sont respectivement de 1,97 et 2,07 Å. Le passage de la structure spinelle à la structure quadratique s'accompagne d'une contraction de la maille de 0,2 %. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est vraisemblablement du type ordre-désordre sur les sites octaédriques; la proximité des facteurs de structure des cations intéressés n'a pas permis, jusqu'ici, de mettre en évidence des raies de surstructure.



Les courbes de la figure ci-dessus représentent la variation du moment magnétique par unité de masse σ en fonction du champ appliqué H_a aux températures de l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium liquides. Indépendamment du ferrimagnétisme, certaines de ces courbes font apparaître un paramagnétisme superposé.

Alors que la phase β est nettement ferrimagnétique à 77°K, la phase α ne l'est que très faiblement, ce qui laisse supposer que la température de Curie de la phase α est plus basse que celle du spinelle. La saturation absolue de la variété β est pratiquement atteinte à 20,4°K et la valeur de l'aimantation spontanée σ_0, exprimée en magnétons de Bohr est de

l'ordre de 0,5 μ_B. L'interprétation des résultats relatifs à la série du titane trivalent



$$Mn^{2+}_{(1+x)}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4 \quad (^7)$$

nous a conduits à admettre que l'aimantation du sous-réseau *a* est prépondérante; par raison de continuité, cette hypothèse s'étend à Mn_2TiO_4 ([7]).

Des échantillons de $Mn_2TiO_4\,\beta$ obtenus par trempe à partir de 1200, 1000 et 800°C possèdent à la température de l'hélium liquide des valeurs identiques du moment magnétique dans les limites des erreurs expérimentales, fait qui exclut la migration des ions Ti^{4+} des sites B aux sites A au cours de ces différents traitements thermiques.

L'analyse cristallographique a montré que $Mn_2TiO_4\,\beta$ était un spinelle pratiquement inverse. Le titane tétravalent n'étant pas magnétique, on devrait donc trouver une valeur nulle de l'aimantation spontanée. Or, les résultats expérimentaux laissent apparaître une aimantation non négligeable. Une valeur du taux d'inversion légèrement différente de 100 % dans la marge d'erreur de la détermination cristallographique pourrait rendre compte de l'ordre de grandeur de cette aimantation. Mais il n'est pas exclu, toutefois, qu'une structure magnétique plus complexe existe. D'autres techniques de mesure permettront sans doute de proposer une interprétation plus précise des résultats expérimentaux obtenus.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J. Grieve et J. White, *J. Roy. Tech. Coll.*, Glasgow, 4, 1940, p. 660.
(2) V. I. Musikhin et O. A. Esin, *J. Chim. Phys.*, U. R. S. S., 32, 1958, p. 1372.
(3) S. Holgerson et A. Herlin, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 198, 1931, p. 69.
(4) D. G. Wickham, N. Menynk et K. Dwight, *Phys. and Chem. Solids*, 20, 1961, p. 316.
(5) R. W. James, *The Cristalline State*, Bell, app. III, 1950.
(6) M. Huber, *Thèse*, Paris, 1959.
(7) G. Villers et A. Lecerf, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1764.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise et *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)*

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques des alliages dilués de fer dans le chrome*. Note (*) de MM. **Yoshikazu Ishikawa**, **Jean Filippi** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

A hautes températures, le moment de l'atome de fer dilué dans le chrome est de $2\mu_B$; aux basses températures, l'alliage à 1 % de fer reste paramagnétique, celui à 3,5 % s'ordonne antiferromagnétiquement et ceux de concentration supérieure à 5 % présentent du superparamagnétisme.

Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés magnétiques spécifiques des atomes de fer dissous en petite quantité dans le chrome. Dans ce but, nous avons préparé au four à arc différents alliages Fe-Cr à partir d'éléments de très grande pureté (Cr à 99,999 % et Fe à 99,9 %); les échantillons ont été homogénéisés par un recuit sous vide à 1200°C pendant 3 jours, suivi d'une trempe à l'eau. Les concentrations atomiques, déterminées par analyse chimique sont respectivement : 1,02, 3,46, 4,65, 6,05, 9,05 et 15,20 %. La susceptibilité magnétique χ des alliages de concentration entre 1,02 et 6,05 % de fer a été mesurée au moyen d'une balance de translation entre 2 et 600°K et dans un champ de l'ordre de 9 000 Oe; l'aimantation des alliages à plus forte concentration a été déterminée par la méthode d'extraction axiale dans des champs jusqu'à 20 000 Oe.

La susceptibilité initiale χ_{Fe}, du fer contenu dans l'alliage, se déduit de la susceptibilité χ mesurée sur l'échantillon en retranchant de celle-ci la susceptibilité χ_0 de la matrice du chrome. Cette dernière est difficile à évaluer; elle varie avec la concentration en fer et avec la température; nous avons considéré en première approximation qu'elle était égale au produit de la concentration pondérale en chrome par la susceptibilité du chrome pur, prise égale à $3{,}6.10^{-6}$ u. é. m./g. L'erreur commise sur χ_0 ne modifie pas essentiellement les conclusions de notre étude; en effet, sauf dans le cas de l'alliage à 1,02 % de fer, les susceptibilités mesurées sont grandes vis-à-vis de χ_0 — elles atteignent aux basses températures des valeurs supérieures à 1.10^{-5} u. é. m./g — et une erreur importante sur χ_0 conduit à une erreur plus faible sur χ_{Fe}.

Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité χ_{Fe}, rapportée à 1 g d'alliage (*fig.* 1), indiquent la présence au-dessous de 300°K d'une anomalie dont la température décroît lorsque augmente la concentration en fer; celle-ci n'est pas observée sur les alliages avec 9,05 et 15,20 % de fer; ces résultats sont en bon accord avec ceux de M. M. Newmann et K. W. H. Stevens [1]. Cette anomalie correspond à la température de Néel de la matrice du chrome; confirmation en a été obtenue par les expériences de diffraction neutronique [2] sur l'échantillon à 4,65 % de fer,

qui a montré à 77°K un ordre antiferromagnétique et non hélimagnétique comme dans le chrome pur.

Des droites de Curie-Weiss à hautes températures et pour des alliages de concentration inférieure à 9 %, on déduit un moment effectif par atome de fer $\mu_{eff}(h)$ (courbe 1, *fig.* 2) sensiblement constant et de l'ordre

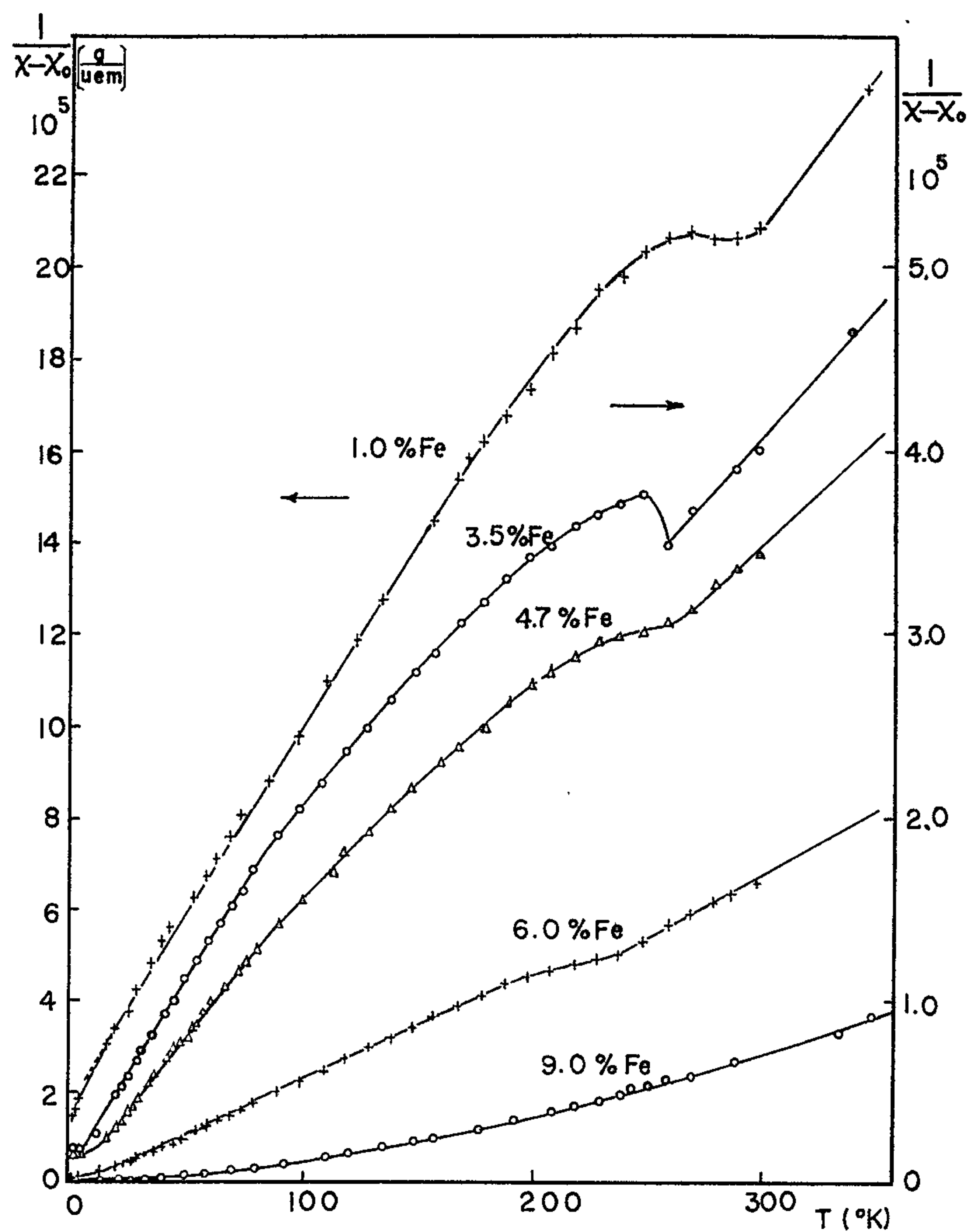


Fig. 1.

de 2,83, soit un moment de spin de $2\mu_B$; les points de Curie paramagnétiques $\theta(h)$ (courbe 2, *fig.* 2) croissent avec la concentration.

A des températures inférieures à 100°K, on remarque que $(1/\chi_{Fe}, T)$ est linéaire, comme si le moment magnétique du fer présentait un comportement paramagnétique au-dessous du point de Néel de l'alliage. Les points de Curie paramagnétiques correspondants $\theta(b)$ (courbe 3, *fig.* 2) croissent également avec la concentration en fer. Le moment effectif $\mu_{eff}(b)$ (courbe 4, *fig.* 2) est inférieur à 2,83 pour de faibles concentrations en fer, mais il croît rapidement pour des alliages de concentration supérieure

à 5 %. Cette augmentation est une conséquence de la tendance à la ségrégation du fer sous forme d'îlots, qui deviennent individuellement ferromagnétiques au-dessous de 100°K et présentent dans leur ensemble un comportement superparamagnétique. Le calcul du moment correspondant ([3]), dans l'hypothèse où la solution solide est parfaitement désordonnée, est en accord avec ce résultat (courbe 5, *fig.* 2).

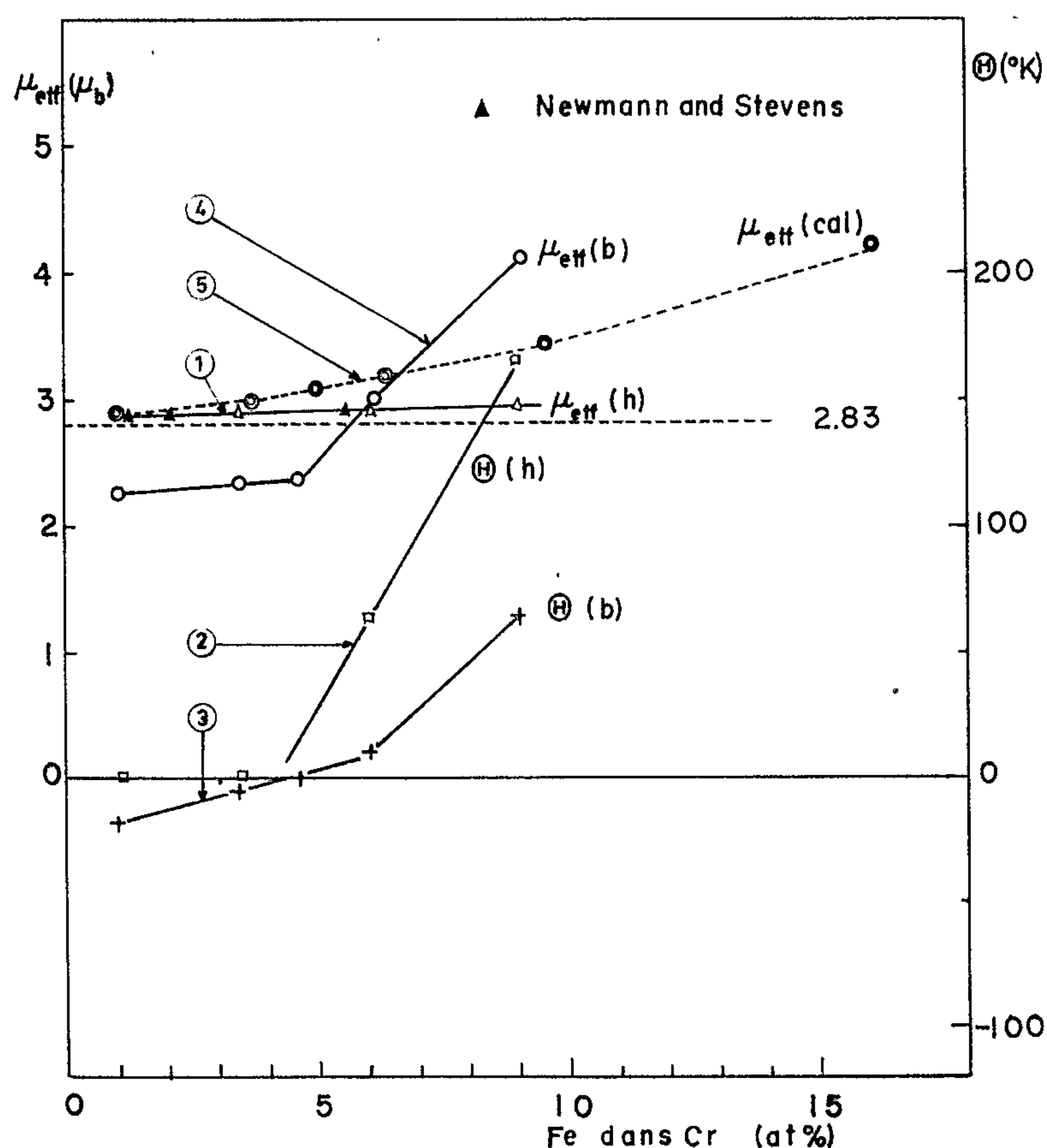


Fig. 2.

Dans l'échantillon à 1 %, l'expérience montre que le fer est paramagnétique jusqu'à 2°K; l'interaction magnétique entre atomes de fer et de chrome est donc très faible, en accord avec les mesures par effet Mössbauer ([4]) du champ interne sur le fer dans ces alliages à 4°K. Avec l'alliage à 3,5 % de fer, la susceptibilité mesurée au-dessous de 5°K s'écarte de la droite de Curie-Weiss définie à plus haute température; il apparaît aux très basses températures un ordre des atomes de fer. Dans l'hypothèse où les spins du fer s'ordonnent antiferromagnétiquement sous l'effet des interactions avec les spins du chrome, W. M. Lomer ([5]) a calculé la susceptibilité magnétique du fer dans le chrome et prévu une anomalie de $(1/\chi_{Fe}, T)$ au point de Néel du chrome ainsi que l'écart

à la loi de Curie aux basses températures. Bien que nos résultats soient en accord qualitatif avec la théorie citée ci-dessus, la température à laquelle la susceptibilité devrait s'écarter de la droite de Curie-Weiss, 70°K, qui caractérise le couplage entre moments des atomes de fer et de chrome, est bien supérieure à ce que donne l'expérience.

Pour les alliages de concentration en fer supérieure à 4,5 %, il apparaît une saturation de l'aimantation dans les champs forts aux basses températures; l'interprétation de cette propriété fera l'objet d'une Note ultérieure.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) M. M. NEWMANN et K. W. H. STEVENS, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 1959, p. 290.
(2) Y. ISHIKAWA et G. ROULT, Résultats non publiés.
(3) Y. ISHIKAMA, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1054.
(4) N. BLUM, A. J. FREEMAN, J. H. WERNICK et G. K. WERTHEIM, *Bull. of. Am. Phys. Soc.*, 8, 1963, p. 43.
(5) W. M. LOMER, *Austral. J. Phys.*, 13, 1960, p. 451.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. 319, *Grenoble*, *Isère*.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Contribution à l'étude des flammes.* Note (*) de MM. **Jean Debiesse** et **Siegfried Klein**, présentée par M. René Lucas.

Une différence de potentiel de l'ordre du volt étant obtenue entre deux électrodes à températures différentes plongées dans une flamme [(1) à (4)] cette différence de potentiel est largement modulée par l'injection de gaz électronégatifs sur l'une ou l'autre des électrodes maintenues à température constante.

Le dispositif expérimental est représenté par la figure 1. La flamme est électriquement isolée du brûleur par des becs en quartz; elle est en contact avec deux électrodes de mesures, l'une maintenue à 300°K, l'autre à 500°K. En aucun cas la flamme n'est ensemencée. A l'aide d'une flamme homogène faiblement alimentée en oxygène la différence de potentiel mesurée est de 0,5 V, la température de la flamme étant de 2 000°K. Avec cette flamme stable on procède alors à des injections d'oxygène de plus en plus importantes, successivement, au voisinage des deux électrodes. Dans chaque cas, on diminue la différence de potentiel existant entre la flamme et l'électrode traitée, ce qui se traduit par une variation importante de la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes. Les résultats sont résumés dans le tableau de la figure 2.

Selon la théorie du potentiel flottant, la différence de potentiel V entre électrode et plasma est calculable en volts, à l'aide de la formule

$$(1) \qquad V = -\frac{k\bar{T}}{2e}\,\mathrm{Log}\,\frac{\bar{T}\,\overset{+}{M}}{\overset{+}{T}\,\bar{M}} = -9{,}9.10^{-5}\,\bar{T}\,\log\frac{\bar{T}\,\overset{+}{M}}{\overset{+}{T}\,\bar{M}},$$

$\bar{M}$, masse de l'électron; $\overset{+}{M}$, masse moyenne des ions positifs; $\bar{T}$, température des électrons en degrés Kelvin; $\overset{+}{T}$, température des ions positifs en degrés Kelvin (elle est égale à celle de l'électrode de référence).

Dans le cas d'électrons à 2 000°K en présence d'une électrode à 300°K, le potentiel flottant ainsi calculé de l'électrode par rapport à la flamme ne serait que de 1,06 V.

MM. A. von Engel et J. R. Conzens (5) ont suggéré l'existence même dans une flamme à 2 000°K d'électrons « chauds » de 7 000°K. Ces électrons « chauds » seraient obtenus aux dépens des énergies de vibration, de rotation et des électrons excités, des molécules et radicaux formés au cours de la combustion. Dans ces conditions le potentiel flottant d'une électrode à 500°K, dans une flamme à 2 000°K, pourrait atteindre 3,94 V.

Près de l'électrode froide, puisque la combustion est moins vive, les électrons recueillis sur cette électrode sont moins énergétiques que ceux recueillis sur l'électrode chaude qui se charge ainsi plus négativement. A

la limite ne recueillant sur l'électrode froide que des électrons à 2 000°K, et sur l'électrode chaude que des électrons à 7 000°K on pourrait ainsi justifier une différence de potentiel de $3{,}94 - 1{,}06 = 2{,}88$ V.

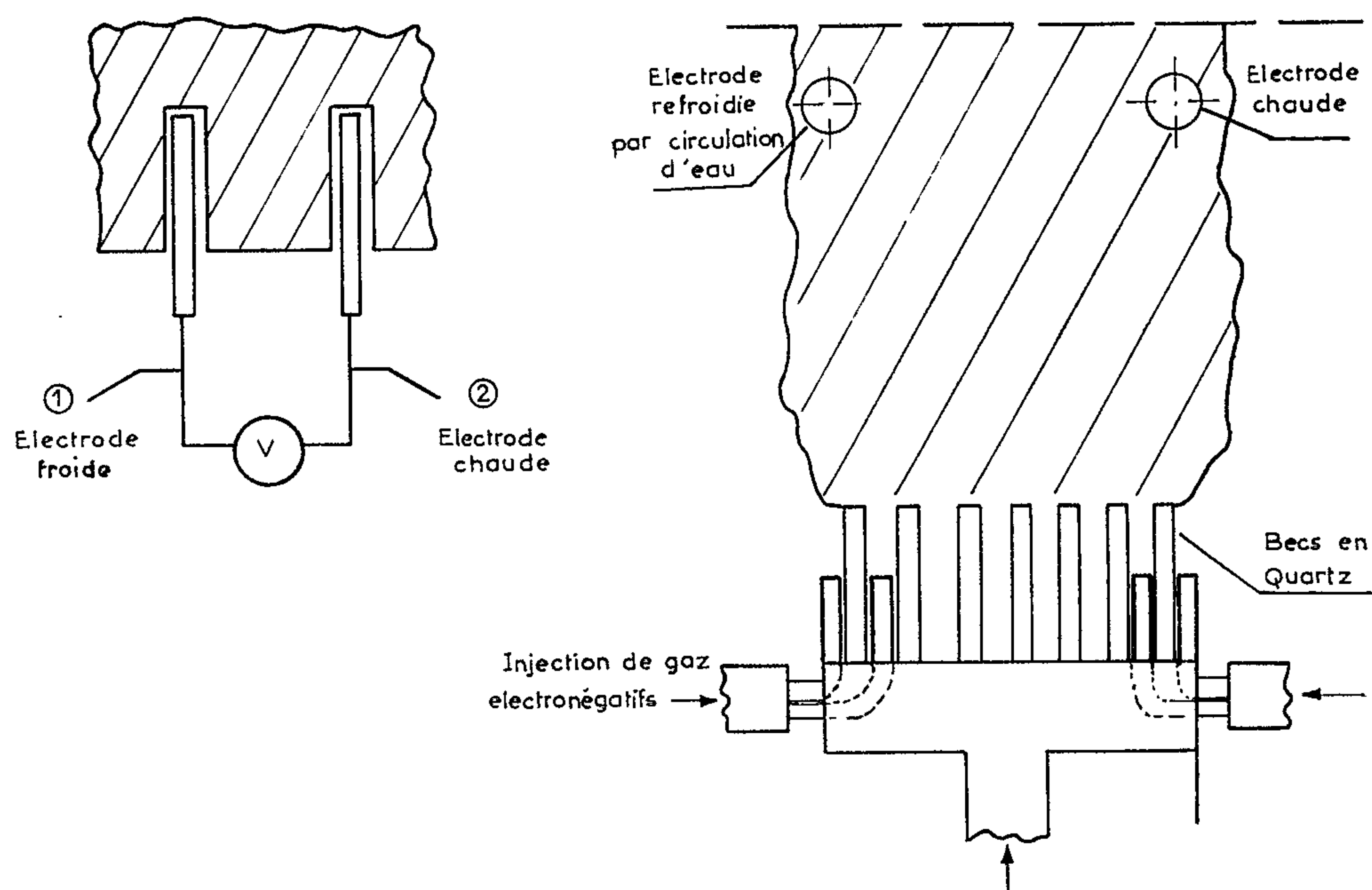


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Injections :	sur l'électrode froide	sur l'électrode chaude
Gaz nature	Flamme + gaz valeurs en volts	Flamme + gaz valeurs en volts
Oxygéne	+ 2,8	– 0,8
Chlore	+ 2,5	– 1,4
Chlore + oxy	+ 2,6	
Iode	+ 1,9	– 1,2
Iode + oxy	+ 2,9	
Argon	pas de variation	pas de variation
Azote	pas de variation	pas de variation

Fig. 2. — Potentiel de l'électrode froide par rapport à l'électrode chaude. Flamme seule : 0,5 V.

Mais ceci ne légitimerait pas les résultats obtenus par injection sur l'électrode chaude : il faut une autre explication.

Dans la flamme initiale, la combustion étant moins vive vers l'électrode froide, celle-ci est environnée d'un gaz relativement plus riche en oxygène, les électrons se fixeraient sur ce gaz électronégatif.

La différence d'énergie des porteurs de charge négatifs recueillis sur les deux électrodes représentées par A'B sur le dessin, correspond alors à la différence de potentiel de o,5 V obtenue entre les deux électrodes (*fig.* 3*a*).

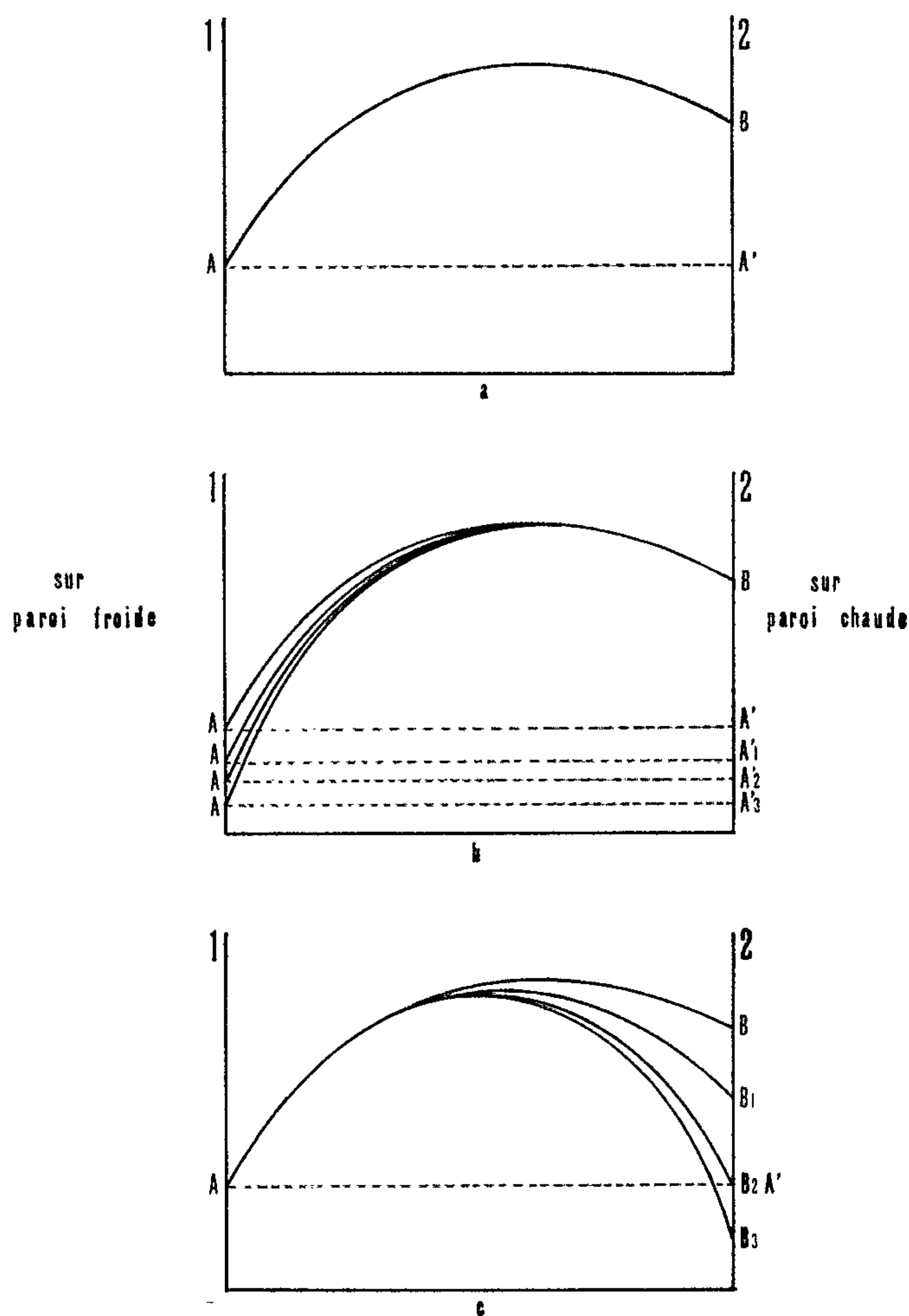


Fig. 3. — Vitesse des électrons dans la flamme.

Une injection progressive de gaz électronégatif vers l'électrode froide déplace le point A vers le bas. La différence de potentiel va croissant et devient A'_1B, A'_2B, A'_3B, (*fig.* 3*b*).

Une injection progressive de gaz électronégatif vers l'électrode chaude déplace le point B vers le bas. La différence de potentiel diminue, s'annule puis s'inverse et devient B_1A', $A'B_2$, $A'B_3$, ... (*fig.* 3*c*).

L'injection de gaz inerte est sans effet, car il ne se forme pas d'ions négatifs.

....

La figure 4 montre la variation de la différence de potentiel entre électrodes lorsque l'injection d'oxygène s'opère progressivement.

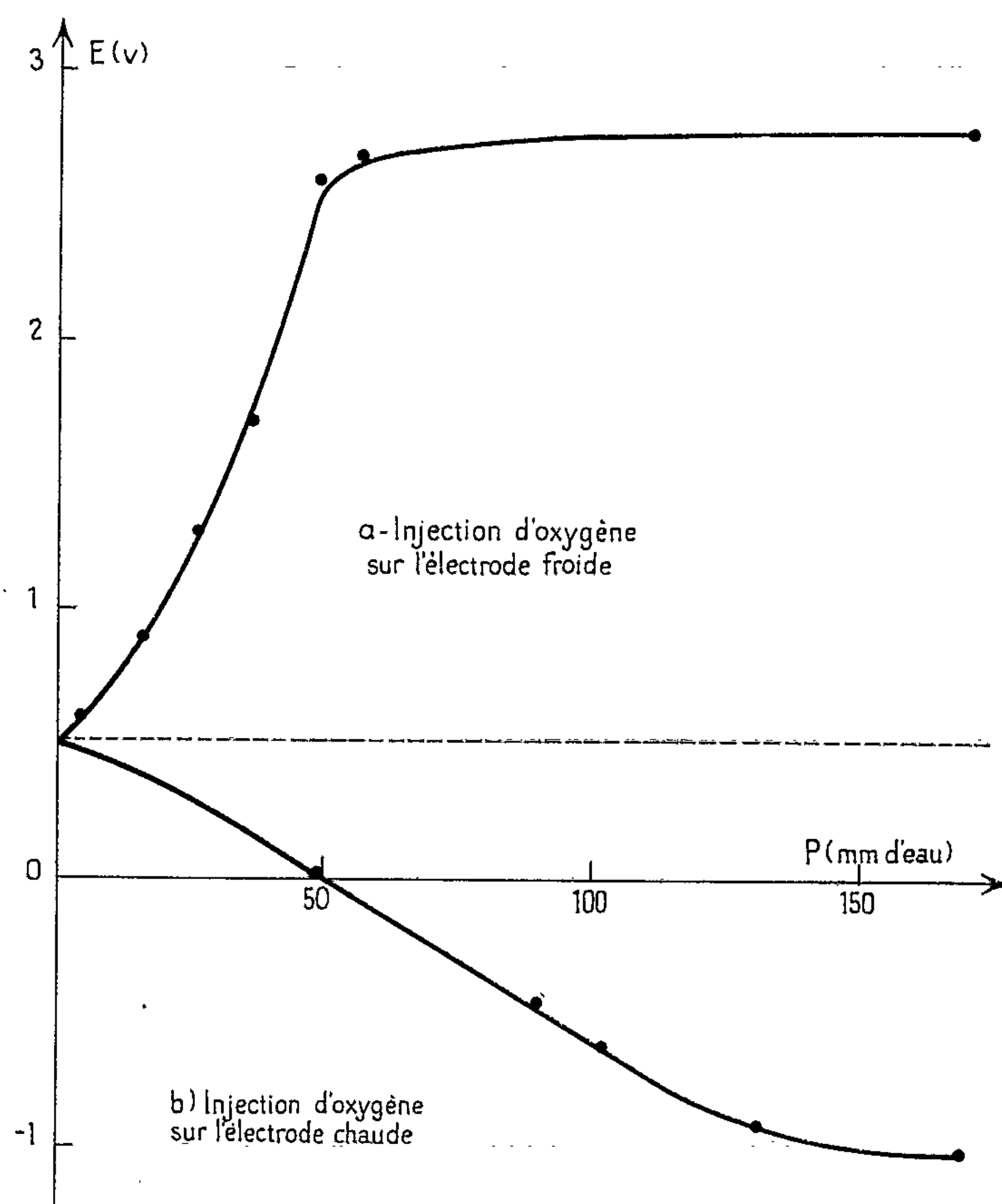


Fig. 4.

En conclusion : les résultats semblent s'expliciter par la théorie du potentiel flottant, en admettant l'existence d'électrons « chauds » se fixant sur les gaz électronégatifs injectés. Il semblerait que cette fixation soit fonction inverse de la température de l'électrode (c'est-à-dire de celle des atomes voisins).

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) S. Klein, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657.
(2) S. Klein, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1946.
(3) S. Klein, *Conf. Held at the Central Electricity Research Laboratories*, Neetherhead Surrey, Angleterre, 7 au 11 mai 1962.
(4) R. Ahrabi et S. Klein, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3228.
(5) A. von Engel et J. R. Conzens, *Proc. Phys. Soc.*, 82, Part 1, n° 525, 1963, p. 85-94.

(*Service de Documentation, C. E. N. S.,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Alignement par pompage optique d'atomes de mercure dans le niveau métastable* 6^3P_2. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat**, **Bernard Chéron** et **Jean-Louis Cojan**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les auteurs mesurent la largeur de la raie de résonance magnétique du niveau 6^3P_2 de l'atome de mercure et déterminent les facteurs qui conditionnent cette largeur.

Introduction. — 1° Dans la vapeur de mercure pure, des atomes portés dans le niveau de résonance 6^3P_1 par absorption de la raie de résonance ultraviolette 2 537 Å ($6^1S_0 - 6^3P_1$), peuvent être portés au niveau excité 7^3S_1 par absorption de la raie bleue 4 358 Å ($6^3P_1 - 7^3S_1$). Ils réémettent alors l'une des raies du triplet visible : raie verte 5 460 Å ($6^3P_2 - 7^3S_1$), raie bleue 4 358 Å ($6^3P_1 - 7^3S_1$), raie violette 4 047 Å ($6^3P_0 - 7^3S_1$), et retombent dans l'un des trois niveaux 6^3P_2, 6^3P_1 ou 6^3P_0 (*fig.* 1). C'est le phénomène, connu et étudié depuis longtemps, de l'excitation par échelons et de la fluorescence qui en résulte [(1), (2)]. Les niveaux 6^3P_2 et 6^3P_0 sont métastables. Leur durée de vie n'est pas limitée en pratique par l'émission spontanée de rayonnement, mais par des perturbations extérieures (collisions contre les parois de la cuve contenant la vapeur, excitation aux niveaux 7^3S_1, 6^3D_1, 6^3D_2, 6^1D_2, etc. par réabsorption de rayonnement). Les atomes peuvent rester un temps relativement long dans ces états excités métastables. Avec des sources lumineuses brillantes sur les raies 2 537 et 4 358 Å, leur population peut atteindre des valeurs appréciables dans la vapeur de mercure pure, de l'ordre de quelques pour-cent du nombre total d'atomes de mercure (3).

2° Si l'excitation par échelons (2 537 + 4 358 Å) a lieu en lumière polarisée, ou simplement convenablement dirigée par rapport à un champ magnétique statique $\vec{H}_0$ servant d'axe de quantification, les atomes portés aux niveaux 6^3P_1 et 7^3S_1 seront orientés ou alignés. Le taux d'orientation ou d'alignement est assez faible dans le niveau 6^3P_1 en raison de la diffusion multiple de la lumière de résonance optique 2 537 Å si la pression de vapeur du mercure est élevée, mais il peut être important dans le niveau 7^3S_1. Les raies du triplet visible émises en fluorescence sont alors polarisées (2) et l'on s'attend à ce que les atomes métastables soient orientés ou alignés lors de leur production dans le niveau 6^3P_2. Le taux d'orientation effectivement atteint sera limité par les perturbations dépolarisantes et non destructrices que peuvent subir ces atomes métastables.

Dispositif expérimental (*fig.* 2). — Une cuve cylindrique C en quartz fondu, de 4 cm de diamètre et de 11 cm de longueur, contient de la vapeur de mercure sous sa pression de vapeur saturante à une température réglable, voisine en général de 25°C. Elle est placée dans un champ magné-

tique statique $\vec{H}_0$ de l'ordre de 10 gauss, créé par une paire de bobines sans fer B_1, B_2 en position de Helmholtz. L'axe Ox de la cuve est perpendiculaire à l'axe Oz parallèle à $\vec{H}_0$. L'excitation optique est produite par deux sources lumineuses à mercure S_1 et S_2, placées de part et d'autre de la cuve. La lumière excitatrice, non polarisée, se propage parallèlement

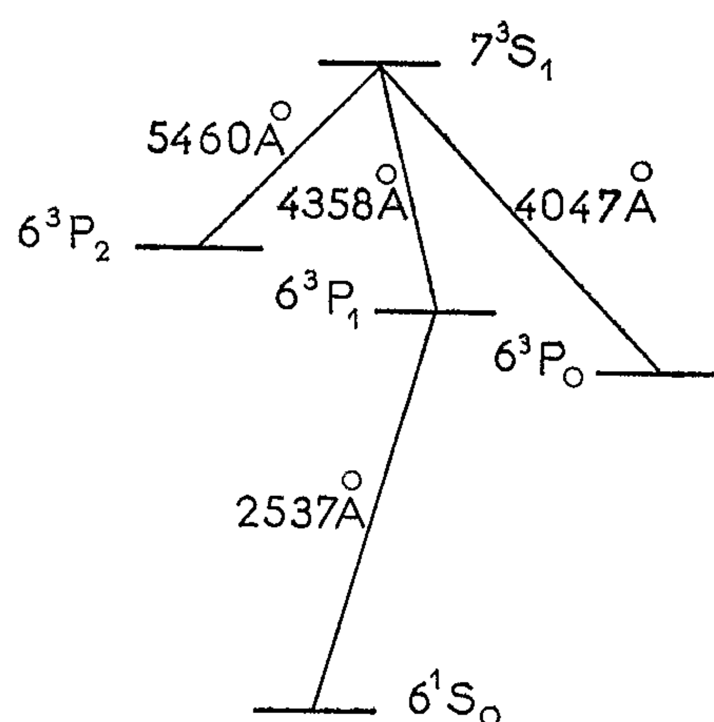


Fig. 1.

à $\vec{H}_0$ (excitation σ). On détecte la présence d'atomes métastables dans le niveau 6^3P_2 par la mesure de l'absorption d'un faisceau lumineux émis par une source auxiliaire à mercure S, se propageant suivant Ox, dans lequel on filtre la raie verte 5 460 Å ($6^3P_2 - 7^3S_1$). A la sortie de la cuve, on sépare ce faisceau en deux faisceaux qu'on polarise respectivement

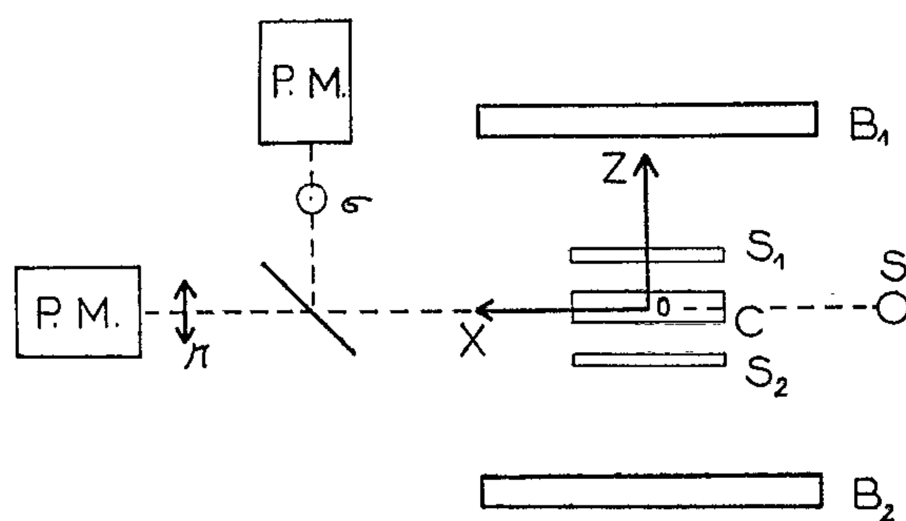


Fig. 2.

en π (parallèlement à Oz) et en σ (parallèlement à l'axe Oy perpendiculaire à Ox et Oz) et l'on recueille les flux lumineux qu'ils transportent sur deux photomultiplicateurs. Si l'on égalise par résonance magnétique les populations des sous-niveaux Zeeman du niveau 6^3P_2, les coefficients d'absorption de la raie 5 460 Å par les atomes métastables varient en sens inverse pour les polarisations π et σ; il en est de même des flux lumineux reçus

par les multiplicateurs. Le coefficient d'absorption est de l'ordre de quelques pour-cent, et ses variations relatives lors de la résonance magnétique sont aussi de l'ordre de quelques pour-cent. La résonance magnétique se traduit donc par une variation de l'ordre de quelques dix-millièmes du flux lumineux. On obtient un rapport signal sur bruit satisfaisant en modulant en ondes carrées à 30 Hz la puissance H. F. qui crée la résonance magnétique, et en mesurant par amplification sélective et détection synchrone la modulation, qui en résulte, de la différence des signaux reçus par les photomultiplicateurs.

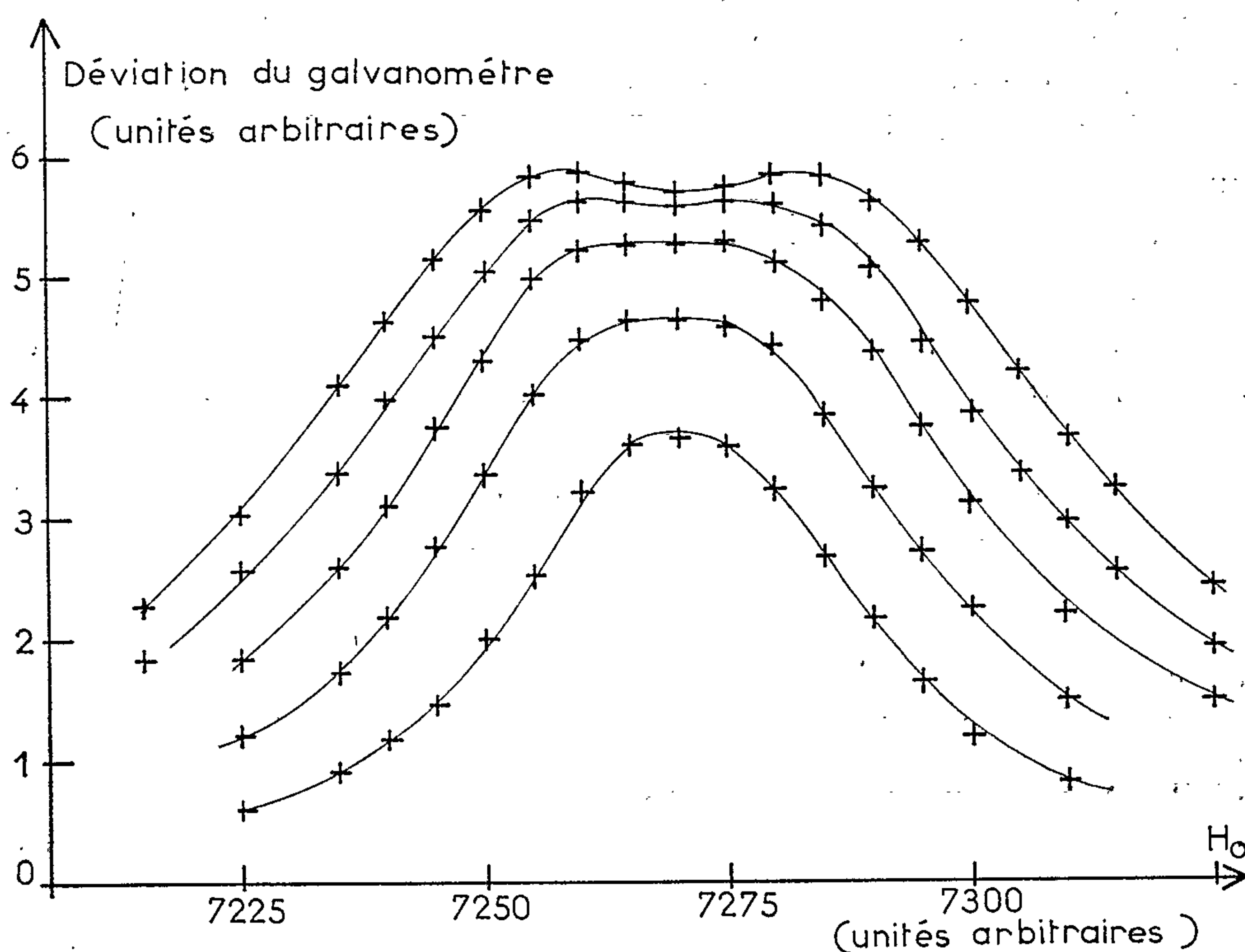


Fig. 3.

Notons que le faisceau lumineux excitateur n'est pas filtré et contient par conséquent la raie 5 460 Å. Il en résulte un vidage sélectif des sous-niveaux Zeeman du niveau 6^3P_2 qui contribue à l'alignement et limite le temps de vie des atomes dans ce niveau.

Résultats. — Les résultats préliminaires obtenus sont les suivants : Les raies de résonance magnétique du niveau 6^3P_2 sont observées pour les isotopes pairs du mercure avec un rapport signal sur bruit d'environ 50 (*fig.* 3). Leur largeur limite extrapolée en puissance de radiofréquence nulle, est $\Delta\nu = 36 \pm 1$ kHz lorsque la fréquence de résonance est $\nu = 24$ MHz, et $\Delta\nu = 34 \pm 1$ kHz lorsque $\nu = 8$ MHz, pour la pression de vapeur saturante du mercure à 30°C. Il semble donc qu'il existe une

contribution des inhomogénéités du champ $\vec{H}_0$ à la largeur des raies, qui est à 8 MHz pratiquement négligeable devant les erreurs de mesure. Les principales causes d'élargissement prévisibles sont les suivantes :

a. Collisions désorientantes $Hg\ 6\,^3P_2 - Hg\ 6\,^1S_0$. — La section de choc correspondante a été mesurée par Baumann, les atomes étant alignés par bombardement électronique ([4]). On peut prévoir une contribution $\Delta\nu_c = 11$ kHz de cet effet à $\Delta\nu$.

b. Absorption de lumière 5 460 Å. — Les contributions $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ des flux lumineux émis par les deux sources excitatrices S_1 et S_2 sur la raie verte 5 460 Å à la largeur $\Delta\nu$ peuvent être mesurées en masquant successivement S_1 ou S_2. Les largeurs deviennent alors $\Delta\nu - \Delta\nu_1$ et $\Delta\nu - \Delta\nu_2$ respectivement.

L'expérience donne $\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 = 18 \pm 2$ kHz.

c. Collisions contre les parois de quartz de la cuve. — Il est très probable que les atomes métastables sont détruits lors des collisions sur les parois. Une contribution $\Delta\nu' = 3$ kHz à la largeur $\Delta\nu$ est raisonnable en raison des dimensions de la cuve.

On peut donc prévoir une largeur $\Delta\nu_c + \Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \Delta\nu' \simeq 32$ kHz, ce qui est en bon accord avec le résultat expérimental.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) CH. FUCHTBAUER, *Phys. Z.*, 21, 1920, p. 635.
(2) A. KASTLER, *Thèse*, Paris, 1936 (*Ann. Phys.*, 6, 1936, p. 663).
(3) B. CAILLAUX, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1963.
(4) M. BAUMANN, *Z. Phys.*, 173, 1963, p. 519.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Caen.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Déplacements isotopiques relatifs dans le spectre de l'uranium.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Gagné, Simon Gerstenkorn** et **Jean-Marie Helbert**, transmise par M. Francis Perrin.

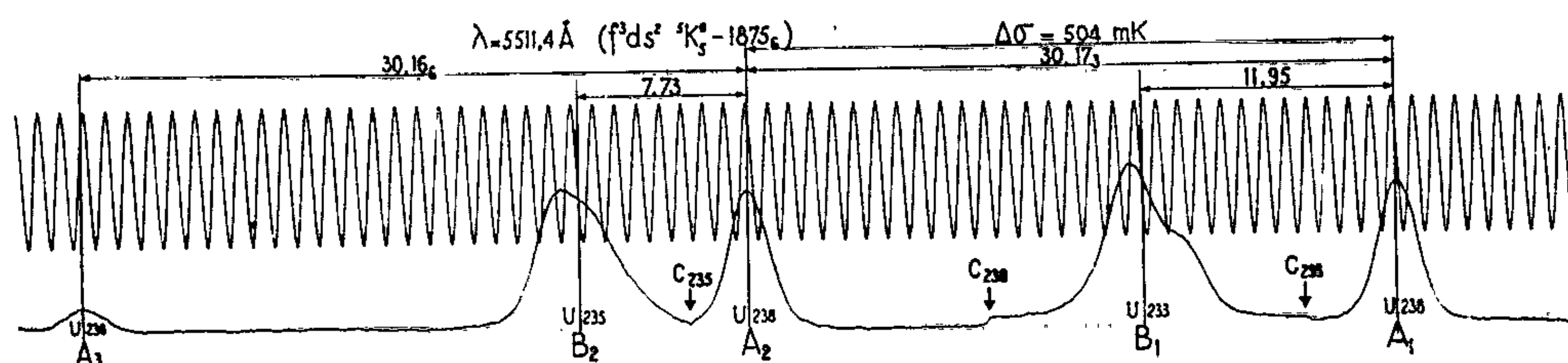
A l'aide du spectromètre photoélectrique Fabry-Pérot et d'une nouvelle méthode très précise d'étalonnage des spectres enregistrés, on a mesuré le déplacement isotopique relatif (^{238}U-^{233}U)/(^{238}U-^{235}U) de 20 raies d'arc appartenant à trois différents types de transition $f^3ds^2 - f^3dsp$, $f^3d^2s - f^3dsp$, $f^3ds^2 - f^3s^2p$. Le déplacement isotopique relatif de toutes ces raies d'arc est le même aux erreurs d'expériences près (1 %), que celui de la raie d'étincelles $\lambda = 4\,244$ Å ($f^3s^2 - f^3dp$). La raie $\lambda = 5\,027$ Å particulièrement favorable (absence de structure hyperfine) permet d'obtenir pour le déplacement isotopique relatif (^{238}U-^{233}U)/(^{238}U-^{235}U) la valeur $1{,}555 \pm 0{,}001$.

1. Récemment A. R. Striganov et coll. [(1), (2)], à l'aide d'isotopes enrichis, ont mesuré les déplacements isotopiques relatifs (D. I. R.) dans le spectre du samarium. Les résultats montrent que le D. I. R. [^{148}Sm-^{150}Sm]/[^{150}Sm-^{152}Sm] des raies correspondant aux transitions $f^6s^2 - f^6sp$ (égal à $1{,}39 \pm 0{,}02$) diffère de 20 % environ du D. I. R. des raies issues des transitions $f^6s^2 - f^5ds^2$ (égal à $1{,}61 \pm 0{,}04$).

D'après Striganov et coll. cette « anomalie » pourrait être rattachée à un « effet » nouveau dont il resterait à établir la théorie. Par contre, W. H. King (3) estime que cette anomalie est simplement due à un effet spécifique de masse. Dans ces conditions il nous a paru intéressant de rechercher de nouvelles données expérimentales (autres que celles obtenues sur le samarium) relatives à des éléments se prêtant bien à la mesure des déplacements isotopiques relatifs. Parmi les éléments lourds l'uranium (isotopes 238, 236, 235, 234 et 233) est particulièrement intéressant à étudier : les déplacements isotopiques relativement grands devraient conduire à des valeurs du D. I. R. très précises. Or si l'on se réfère aux publications parues jusqu'à ce jour on est frappé par la dispersion des valeurs attribuées au D. I. R.; pour les 11 raies étudiées par D. D. Smith (4), on trouve que le rapport [^{238}U-^{233}U]/[^{238}U-^{235}U] varie de 1,34 à 3,35 en passant par toutes les valeurs intermédiaires et dans un travail plus récent de E. W. Richards (5), la même D. I. R. varie de 1,33 à 1,57. Il importe donc de vérifier si ces variations du D. I. R. sont réelles ou simplement dues à la méthode choisie (utilisation d'un réseau) pour mesurer les déplacements isotopiques.

Nous avons donc repris l'étude des déplacements isotopiques ^{238}U-^{235}U et ^{238}U-^{233}U à l'aide du dispositif expérimental décrit au paragraphe 2, dans le but de connaître le D. I. R. [^{238}U-^{233}U]/[^{238}U-^{235}U] avec une précision de l'ordre de 1 %, malgré la présence de très larges structures hyperfines dues aux isotopes impairs 235 et 233.

2. Pour enregistrer les déplacements isotopiques dans le spectre de l'uranium nous avons utilisé le spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique [(6), (7)]. La source est une quadruple cathode creuse (8), refroidie à l'azote liquide, contenant de l'uranium naturel (238) de l'uranium 235 enrichi à 90 %, et de l'uranium 233. L'étalonnage des ordres enregistrés est obtenu à l'aide d'un interféromètre de Michelson dont l'un des bras est relié à l'enceinte contenant le Fabry-Pérot. Dans ces conditions la reproductibilité des mesures faites entre les différents ordres (correspondant à un intervalle spectral libre de 1000 mK par exemple) peut atteindre 1/1000 (9). Dans le cas de l'expérience représentée par la figure, les franges données par l'interféromètre de Michelson sont distantes de 17 mK environ ($1000\ \text{mK} = 1\ \text{cm}^{-1}$) et l'intervalle spectral libre $\Delta\sigma$ est égal à 504 mK. On a enregistré successivement chaque isotope par



substitution des sources, le passage d'une source à l'autre est marqué par les points $C_{233}/C_{238}/C_{235}$. Le nombre de franges mesurées correspondant à l'ordre A_1A_2 est égal à $30{,}17_3$ et pour l'ordre A_2A_3 on mesure $30{,}16_6$ franges. Ces deux ordres sont donc égaux à quelque 10/1000 près; ce qui correspond aux erreurs inévitables de pointés (1/100 de largeur de franges). Le troisième pic A_3 correspond au mélange isotopique qui contient moins de 10 % ^{238}U (90 % ^{235}U); c'est pourquoi le pic A_3 est moins intense que les pics homologues A_1 et A_2. Le fait que le nombre de franges compris entre A_3A_2 et A_2A_1 est le même, montre qu'aux erreurs de pointés près, la substitution d'une source à une autre n'entraîne pas d'erreurs systématiques.

Les distances séparant les pics A_1A_2 et A_2A_3 sont respectivement égales à 523,5 mm et 538,2 mm soit une variation de 3 %, cette variation est due à ce que la fuite utilisée n'était pas linéaire. Le recours à l'étalonnage donné par les franges permet cependant, de mesurer les déplacements isotopiques A_1B_1 (^{238}U-^{233}U) et A_2B_2 (^{238}U-^{235}U) avec une erreur inférieure au pour-cent, cette erreur est due essentiellement aux pointés des axes passant par les centres de gravité des structures B_1 et B_2 des isotopes impairs; la qualité des pointés étant évidemment fonction du rapport signal/bruit des raies enregistrées.

3. *Résultats.* — Les tableaux I et II résument l'ensemble de nos mesures. Le tableau I contient 13 raies dont les déplacements isotopiques sont négatifs, l'isotope le plus lourd est du côté des grandes longueurs d'ondes,

les colonnes 2 et 3 donnent les déplacements isotopiques ^{238}U-^{235}U et ^{238}U-^{233}U en mK, avec une précision de l'ordre du pour-cent, les déplacements isotopiques relatifs figurent dans la colonne 5. Le tableau II contient sept raies dont les déplacements isotopiques sont positifs. La valeur moyenne du D. I. R. des raies à déplacements négatifs ($1,55_4 \pm 0,015$) est la même aux erreurs de mesure près (1 %) que celle du D. I. R. des raies à déplacements positifs ($1,53_7 \pm 0,015$). Dans le cas de la raie $\lambda = 5\,027$ Å où les structures hyperfines dues aux isotopes impairs 233 et 235 sont très petites et le rapport signal/bruit de l'enregistrement excellent, nous avons obtenu pour le D. I. R. [^{238}U-^{233}U]/[^{238}U-^{235}U] la valeur $1,555 \pm 0,001$ avec une précision supérieure à 1/1000.

TABLEAU I.

Déplacement isotopique négatif.

	Déplacement (10^{-3} cm^{-1})		Classification		
(Å).	(238-235).	(238-233).	(10).		D. I. R.
5 971,50...	$170 \pm 1,2$	$263 \pm 1,3$	$f^3 ds^2$ $^5K^0_5 - 1736_6$		$1,54 \pm 0,015$
5 915,40...	281 ± 3	441 ± 4	$f^3 ds^2$ $^5L^0_6 - 1690_7$		$1,56 \pm 0,03$
5 557,87...	144 ± 3	228 ± 2	$f^3 ds^2$ $^5K^0_5 - 1860_7$		$1,58 \pm 0,05$
5 496,43...	211 ± 2	$330 \pm 4,6$	$f^3 ds^2$ $^5K^0_6 - 2246_6$		$1,56 \pm 0,03$
5 329,27...	423 ± 4	664 ± 2	$f^3 ds^2$ $^5L^0_4 - 2321_5$		$1,57 \pm 0,02$
5 271,99...	334 ± 2	517 ± 3	$f^3 ds^2$ $^5L^0_8 - 2660_7$		$1,55 \pm 0,015$
5 063,77...	289 ± 2	453 ± 2	$f^3 ds^2$ $^5L^0_7 - 2354_7$	$f^3 dsp$	$1,57 \pm 0,02$
5 027,38...	410 ± 4	634 ± 6	$f^3 ds^2$ $^5L^0_6 - 1988_7$		$1,555 \pm 0,001$
5 011,42...	365 ± 4	564 ± 5	$f^3 ds^2$ $^5K^0_5 - 2056_4$		$1,54 \pm 0,03$
4 476,46...	332 ± 2	515 ± 2	$f^3 ds^2$ $^5K^0_6 - 2660_7$		$1,55 \pm 0,015$
4 383,27...	321 ± 2	495 ± 2	$f^3 ds^2$ $^5L^0_7 - 2660_7$		$1,54 \pm 0,015$
4 313,13...	512 ± 4	783 ± 7	$f^3 ds^2$ $^5L^0_7 - 2697_7$		$1,53 \pm 0,03$
4 275,69...	313 ± 4	490 ± 3	$f^3 ds^2$ $^5K^0_6 - 2796_7$		$1,56 \pm 0,02$
			Valeur moyenne...		$1,554 \pm 0,015$ (*)

TABLEAU II.

Déplacement isotopique positif.

	Déplacement (10^{-3} cm^{-1})		Classification		
(Å).	(239-235).	(238-233).	(10).		D. I. R.
5 511,49...	129 ± 1	201 ± 2	$f^3 ds^2$ $^5K^0_5 - 1875_6$	$f^3 s^2 p$	$1,55 \pm 0,02$
4 453,20...	132 ± 2	205 ± 4	$f^3 ds^2$ $^5K^0_5 - 2306_6$		$1,55 \pm 0,05$
5 780,59...	271 ± 2	416 ± 2	$f^3 d^2 s$ $^7M^0_6 - 2354_7$		$1,53 \pm 0,02$
5 406,87...	205 ± 2	319 ± 2	$f^3 d^2 s$ $^7M^0_7 - 2660_7$		$1,55 \pm 0,02$
5 270,63...	288 ± 4	441 ± 2	$f^3 d^2 s$ $^7M^0_7 - 2708_8$	$f^3 dsp$	$1,52 \pm 3,03$
5 164,14...	176 ± 3	267 ± 4	$f^3 d^2 s$ $^7M^0_7 - 2747_8$		$1,52 \pm 0,04$
4 910,33...	247 ± 4	380 ± 2	$f^3 d^2 s$ $^7M^0_6 - 2660_7$		$1,54 \pm 0,03$
			Valeur moyenne.....		$1,53_7 \pm 0,015$ (*)

(*) Erreur quadratique moyenne.

4. Les configurations auxquelles se rattachent les niveaux supérieurs des raies étudiées peuvent être identifiées à partir du travail de M. Diringer ([10]) (tableau I et II, colonne 4). D'autre part, la raie $\lambda = 4\,244{,}37$ ($f^3 s^2 - f^3 dp$) très bien étudiée [([11]), ([12]), ([13])] du spectre d'étincelles, possède un D. I. R. $[^{238}U\text{-}^{233}U]/[^{238}U\text{-}^{235}U]$ égal à $1{,}57 \pm 0{,}02$.

Il en résulte que les raies pour lesquelles une mesure précise du D. I. R. a été effectuée peuvent être rattachées à au moins quatre types de transitions différentes : pour U I : $f^3 ds^2 - f^3 dsp$, $f^3 ds^2 - f^3 s^2 p$, $f^3 d^2 s - f^3 d^2 p$ et pour U II : $f^3 s^2 - f^3 dp$, et toutes ces raies possèdent aux erreurs d'expériences près le même D. I. R. ($1{,}55_4 \pm 0{,}015$, $1{,}53_7 \pm 0{,}015$ et $1{,}57 \pm 0{,}02$). Ainsi, à la différence des résultats obtenus sur le samarium par Striganov et coll., nous n'avons pas décelé une variation du D. I. R. significative. Ceci n'est, *a priori*, pas étonnant car toutes les causes qu'on peut invoquer pour expliquer une variation du D. I. R. ne se trouvent pas réunies dans le cas de l'uranium : contrairement au samarium, la variation en la déformation lorsqu'on passe d'un isotope à l'autre est très faible, et pour les transitions étudiées il n'y a pas de passage de l'électron $5f$ à l'état $6d$ (comme dans le cas du samarium $4f^6\,6s^2 - 4f^5\,5d\,6s^2$). Enfin l'effet spécifique de masse est très vraisemblablement moindre dans le cas de l'uranium que dans le cas du samarium.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) A. R. Striganov, V. A. Katulin et V. V. Eleseev, *Optics and Spectroscopy*, 12, n° 2, 1962, p. 91.
([2]) A. R. Striganov et N. A. Kulazhenkova, *Optics and Spectroscopy*, 16, n° 6, 1964, p. 507.
([3]) W. H. King, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 638.
([4]) D. D. Smith, *O. R. N. L.*, 1952, p. 1412.
([5]) E. W. Richards, *A. E. R. E.*, M. 743, 1960.
([6]) P. Jacquinot et Ch. Dufour, *J. Recherches C. N. R. S.*, *n°* 6, 1948.
([7]) R. Chabbal et P. Jacquinot, *Revue d'Optique*, 1961, p. 157.
([8]) T. Ben Mena et R. Chabbal (à paraître).
([9]) J. M. Gagné, S. Gerstenkorn et J. M. Helbert, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).
([10]) M. Diringer, *Ann. Phys.*, 9, 1964.
([11]) D. D. Smith, G. L. Stukenbroeker et J. R. Mc. Nally, *J. Phys. Rev.*, 84, n° 1, 1951, p. 383.
([12]) J. K. Brody et F. S. Tomkins, *Proc. U. N. Conf. Peaceful*, Genève, Rapport P. 145, 1958, p. 511-521.
([13]) T. Lee et Rogers, *Applied Spectro*, 15, nos 1, 2 et 4, 1961.

(*Laboratoire Aimé-Cotton C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise et Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Fréquence et intensité des bandes d'absorption $\nu_{C\equiv C}$ et $\nu_{C=O}$ dans quelques composés aliphatiques contenant le groupement* —C≡C—C(O)—, —C≡C—C≡N, —C≡C—CHOH—. Note (*) de MM. **Lucien Lopez, Jean-François Labarre**, Mmes **Paule Castan** et **Raymonde Mathis-Noël** présentée par M. Jean Lecomte.

On a mesuré les intensités intégrées des bandes de vibration de valence $\nu_{C\equiv C}$ et $\nu_{C=O}$, dans des composés de type R—C≡C—Y(Y = CHOH — R′ ou C≡N), et R—C≡C—C(O)—X(X = H, R, OR, OH ou Cl) et tenté de les relier à la nature du substituant X ou Y.

Dans une Note précédente [1], nous avions obtenu la fréquence et l'intensité d'absorption des bandes $\nu_{C\equiv C}$ et $\nu_{C=O}$ dans quelques composés aromatiques contenant le groupement —C≡C—C (O) ou —C≡C—C≡N.

Le tableau I rassemble les valeurs des fréquences et des intensités de ces bandes dans une quinzaine de composés du même type, mais alipha-

Tableau I.

	$\nu_{C=O}$.	$\nu_{C=O}$ (CCl_4).	$\nu_{C\equiv C}$ (CCl_4).	$A_{C=O}$.		$A_{C\equiv C}$.		σ^*_Y.	σ^*_X.
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_6H_{13}$....	–	–	2 221	–		0,16		0,42	
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$..........	–	–	2 268	–		0,58		3,64	
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}C_2H_5$.....	–	1 678	2 214	$1,9_4$	$2,1_6$	$1,1_8$	$1,2_2$	$1,6_5$	—0,1
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}C_7H_{15}$.....	–	1 674	2 217	$2,3_8$		$1,2_7$			
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}H$........	1 671	1 677	**2 204** (*)	$2,4_4$		$1,3_5$			
			2 283						
$n\text{-}C_5H_{11}{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}H$.......	1 672	1 676	**2 204**	$2,2_3$	$2,2_7$	$1,3_4$	$1,3_4$	1,88 (**)	0,5
			2 283						
$n\text{-}C_6H_{13}{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}H$.......	1 670	1 675	**2 203**	$2,1_3$		$1,3_2$			
			2 283						
$n\text{-}C_6H_{13}{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}NH_2$......	1 658	1 689	2 240	$5,1_4$		$1,3_5$			
	1610								
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}OC_3H_7$....	–	–	2 242	–		$1,4_9$	1,4	2	1,45
$n\text{-}C_5H_{11}{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}OC_3H_7$...	1 713	1 715	2 242	$3,1_4$		1,3			
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C(O){-}Cl$........	1 757	1 755	**2 220**	$3,3_3$		$2,2_5$			
			2 312				$2,1_7$	4,3	2,94
$n\text{-}C_5H_{11}{-}C{\equiv}C{-}C(O)Cl$.........	1 757	1 755	**2 218**	$3,3_3$		2,1			
			2 312						
$n\text{-}C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}C(O)OH$........	1 693	**1 690**	2 245	$5,5_4$		$2,3_5$			
		1 732			$5,4_5$		$2,3_6$	2,94	1,55
$n\text{-}C_6H_{13}{-}C{\equiv}C{-}C(O)OH$........	1 692	**1 692**	2 245	$5,3_7$		$2,3_8$			
		1 733							

(*) Les nombres en gras correspondent aux bandes les plus intenses.

(**) $\sigma^*_{C(O)H}$ a été calculé à partir de σ^*_{OH}, σ^*_{COOH} et σ^*_{H} en admettant $\sigma^*_{COOH} - \sigma^*_{OH} = \sigma^*_{C(O)H} - \sigma^*_{H}$.

tiques. Les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres sont les mêmes que dans la Note précédente [1].

Les intensités ont été déterminées par la mesure directe, par pesée, de l'aire comprise sous la courbe d'absorption $\text{Log}(T_0/T) = f(\nu)$ entre les limites ν_1 et ν_2 (définissant un domaine de fréquence de 120 cm^{-1} autour du centre des bandes). En ce qui concerne, en particulier, la bande $\nu_{C\equiv C}$ des composés aldéhydiques, nous n'avons pas considéré comme en faisant partie, la bande faible à 2 283 cm^{-1}, qui lui est parfois attribuée [2]. Les intensités sont exprimées en 10^7 $mole^{-1}.cm$, les deux dernières colonnes du tableau donnent les valeurs des coefficients de Taft [3], σ^*_Y et σ^*_X des substituants Y et X.

1. *Intensité* ($A_{C\equiv C}$) *de la bande de vibration de valence* $C\equiv C$. — 1° Comme dans le cas des composés aromatiques [1], $A_{C\equiv C}$ augmente dans le même sens que le pouvoir donneur d'électrons ou effet inductif (mesuré par la constante de Taft σ^*) du groupement X ou Y dans les composés contenant le groupement $-C_1\equiv C_2-C(O)-$, ce qui est cohérent avec la distribution $C_1^+\equiv C_2^-$ des charges de la triple liaison; la valeur de $A_{C\equiv C}$ correspondant aux acides carboxyliques est toutefois plus élevée que celle correspondant aux chlorures d'acides.

2° L'introduction du groupement $C=O$, en position α par rapport à la triple liaison, augmente l'intensité de la bande correspondante de façon beaucoup plus importante que l'introduction du groupement $C\equiv N$ pourtant fortement électronégatif; ici joue probablement le caractère fortement accepteur d'électrons, par mésomérie, du groupement $C=O$ [4].

3° Les valeurs de $A_{C\equiv C}$ sont toutes moins élevées que les valeurs mesurées pour les composés aromatiques correspondants [1] [par exemple, $A_{C\equiv C}$ 3,92 pour $C_6H_5-C\equiv C-C(O)Cl$].

2. *Intensité* ($A_{C=O}$) *de la bande de vibration de valence* $C=O$. — 1° $A_{C=O}$ augmente quand on passe, dans les composés $n\text{-}C_4H_9-C\equiv C-C(O)-X$, de $X=R$ à $X=OR$ ou Cl, c'est-à-dire quand σ^*_X augmente, alors que, compte tenu du seul effet inductif, la polarité du dipôle $C^+=O^-$ ferait attendre une diminution de l'intensité; cet effet a déjà été observé pour les esters carboxyliques [5] et pour les dérivés de l'acide propiolique [1], et attribué à l'effet mésomère du substituant OR ou Cl.

2° Les valeurs élevées de $A_{C=O}$, dans l'amide et les acides, sont probablement dues à de fortes liaisons hydrogènes.

3° Les valeurs de $A_{C=O}$ apparaissent toutes moins élevées que les valeurs mesurées pour les composés aromatiques correspondants (1) (par exemple $A_{C=O} = 6,63$ pour $C_6H_5-C\equiv C-COOH$) sauf pour les amides, pour lesquelles les valeurs sont sensiblement égales.

Nous avons vérifié que les constantes physiques de nos produits étaient en bon accord avec les données de la littérature [[6] à [10]].

(*) Séance du 28 octobre 1964.
([1]) Mme R. Mathis, L. Lopez et J. Barrans, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4944.
([2]) L. Piaux, M. Durand et L. Henry, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2650.
([3]) R. W. Taft Jr, *in* M. S. Newmann, *Steric effects in organic chemistry*, John Wiley, New-York, chap. 13, 1956.
([4]) M. Julia, *Mécanismes électroniques en Chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1959.
([5]) L. Gutjahr, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1209.
([6]) Mme P. Castan et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1715.
([7]) H. L. Goebel et H. H. Wenzke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2301.
([8]) S. M. Koehl et H. H. Wenzke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1418.
([9]) C. J. Wilson et H. H. Wenzke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1265.
([10]) J.-F. Labarre et Mme R. Albarède, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1765.

(*Laboratoire de Chimie physique II*
et *Laboratoire de Chimie générale et minérale*
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude du champ effectif agissant à l'intérieur d'un cristal d'oxyacétate de béryllium par comparaison des spectres infrarouges du solide et de la vapeur.* Note (*) de MM. **Claude Deloupy** et **Louis Boyer**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'oxyacétate de béryllium cristallise facilement, à la température ordinaire, sous forme de cristaux cubiques dans lesquels les molécules $Be_4O[CH_3CO_2]_6$ sont faiblement reliées entre elles. On retrouve cette même molécule à l'état gazeux, car ce composé est facilement sublimable sans dissociation.

Il paraît donc intéressant de comparer une même vibration de la molécule dans ces deux phases. Soit la vibration ν_3 du radical BeO_4 (vibration de valence antisymétrique) qui se traduit dans le spectre infrarouge par une bande isolée située vers 800 cm^{-1}. Si les constantes de force de la molécule restent les mêmes dans l'état gazeux et dans l'état solide, la différence des fréquences de cette bande correspondant aux deux états doit être uniquement fonction du champ agissant sur le mouvement des atomes :

— dans le cas du gaz sous faible pression ce sera le champ moyen E, d'où la fréquence apparaissant dans le spectre sera ν_p (fréquence propre);

— dans le cas du solide ce sera le champ effectif E' différent du champ moyen E.

Nous poserons

$$E' = E + 4\pi b P$$

(b étant un certain facteur) et la fréquence intervenant en infrarouge sera ν_t, fréquence de l'onde transversale.

On considère généralement que le facteur b possède la valeur 1/3 dans un milieu isotrope, résultat déduit d'un raisonnement macroscopique un peu arbitraire. On pourrait le calculer par la théorie microscopique d'Ewald ([1]), mais la méthode est d'application difficile et conduit à un champ effectif pour chaque atome, à partir duquel il faut recalculer le champ effectif à l'échelle de la molécule si l'on veut raisonner, comme il est commode de le faire, en fonction des coordonnées normales de cette molécule.

Mais on peut considérer le facteur b comme inconnu et se proposer de le déterminer à partir de la différence des fréquences ν_p et ν_t, soit

$$m_p = \left(\frac{\partial M}{\partial q_p}\right)_0 q_p = \alpha_p E'$$

le moment dipolaire électrique induit de la molécule pour une vibration principale correspondant à la coordonnée normale q_p; $(\partial M/\partial q_p)_0$ étant le

moment de transition de la molécule pour la vibration considérée et α_p étant la polarisabilité correspondante) et soit N le nombre de molécules par unité de volume du cristal.

La polarisation s'écrit alors

$$P = N \sum \alpha_p E'$$

et le calcul de la constante diélectrique

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E}$$

permet d'obtenir la formule de Lorentz :

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + b(\varepsilon - 1)} = 4\pi N \sum \alpha_p.$$

L'équation du mouvement, en coordonnées normales, fournit l'expression imaginaire de q_p en fonction de E' et, par suite, de la polarisabilité α_p.

Si l'on considère une vibration principale isolée, suffisamment éloignée des autres pour que la contribution de ces vibrations éloignées à l'indice de réfraction puisse être représentée par une constante n_0 dans la région étudiée, il est facile de transformer cette formule de Lorentz en une formule du type de Drude où intervient la fréquence ν_t de l'onde transversale qui s'exprime en fonction de la fréquence propre ν_p de la vibration considérée par la relation

$$\nu_t^2 = \nu_p^2 - \frac{b\rho}{1 + b(n_0^2 - 1)}$$

(dans ces formules ν_t et ν_p représentent les nombres d'onde en cm^{-1}), où

$$\rho = \frac{N}{\pi c^2}\left(\frac{\partial M}{\partial q_p}\right)_0^2 [1 + b(n_0^2 - 1)]^2,$$

d'où découle l'expression du facteur b :

$$b = \frac{\nu_p^2 - \nu_t^2}{\rho - (n_0^2 - 1)(\nu_p^2 - \nu_t^2)}.$$

La sublimation du solide à 70°C fournit une pression partielle de vapeur suffisante pour observer, dans le spectre d'absorption infrarouge, une bande simple et relativement fine qui fournit la fréquence propre

$$\nu_p = (815 \pm 1)\ \text{cm}^{-1}.$$

Le spectre de réflexion donné par un monocristal permet de déterminer les autres constantes ([2]), nous obtenons ainsi

$$\rho = (1{,}5 \pm 0{,}2).10^5\ \text{C. G. S.}; \qquad n_0 = 1{,}43 \pm 0{,}04; \qquad \nu_t = 781 \pm 3\ \text{cm}^{-1}.$$

Cette valeur de la fréquence ν_t a été vérifiée par le spectre d'absorption d'une mince couche d'oxyacétate de beryllium déposée sur un support transparent par évaporation d'une solution dans le chloroforme.

Le calcul fournit alors

$$b = 0,6 \pm 0,3.$$

L'imprécision du résultat provient en partie du fait que la bande du solide est moins simple que celle de la vapeur. Si elle paraît simple à la température ordinaire, à la température de l'azote liquide, elle se dédouble partiellement. Bien que la séparation soit encore insuffisante, elle laisse deviner l'existence de deux bandes : l'une réduite par le refroidissement doit, par suite, être en relation étroite avec les vibrations du réseau cristallin; l'autre, au contraire, plus fine et plus forte à basse température, doit représenter une vibration intrinsèque de la molécule faisant intervenir les vibrations ν_3 des tétraèdres BeO_4.

C'est donc cette dernière bande que nous avons prise en considération pour la détermination de ν_t.

Pour améliorer le résultat il conviendrait donc de résoudre plus complètement la bande intéressée en opérant à la température de l'hélium liquide, ce que nous nous proposons de faire incessamment.

Quoi qu'il en soit, notre résultat est assez différent de la valeur 1/3 prévue par la théorie macroscopique.

Mais pour faire ce calcul, nous avons dû admettre que les constantes de force agissant sur la vibration étudiée étaient les mêmes que la molécule soit à l'état gazeux ou à l'état solide. Ce n'est certainement pas entièrement valable. En admettant la valeur $b = 1/3$ on serait conduit à admettre que les liaisons covalentes de la molécule d'oxyacétate sont légèrement moins fortes à l'état solide qu'à l'état gazeux.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) A. Kahane, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 394.

(2) C. Deloupy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3221.

Laboratoire d'Infrarouge, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure fine des spectres de transition électronique de groupements chromophores. Bande de dichroïsme circulaire du carbonyle à* 290 mμ [(1), (2)]. Note (*) de M. **Henri-Pierre Gervais**, présentée par M. Alfred Kastler.

Le spectre de dichroïsme circulaire de groupements carbonyles asymétriquement substitués présente une structure fine correspondant à une progression vibrationnelle dans l'état excité. L'étude de ce phénomène permet d'évaluer quantitativement les intensités des diverses bandes.

Comme il a été indiqué dans une Note précédente, l'observable fondamentale utilisée comme moyen d'étude est la force rotatoire $R_{A,a\to B,b} = \vec{\mathcal{R}}_{A,a\to B,b}\overrightarrow{\mathcal{M}}_{A,a\to B,b}$. L'objet de cette Note est d'indiquer le calcul de cette quantité pour chaque bande de structure fine des spectres de dichroïsme circulaire correspondant à des carbonyles asymétriquement substitués.

Ces bandes présentent une progression basée sur la vibration totalement symétrique $\nu_1(a_1)$ d'élongation du carbonyle dans l'état excité; la progression a pour origine la raie dite $0 \to 0$ de la transition électronique $n \to \pi^*$, ce qui la différencie de celle qu'on observe en absorption pure, et où intervient en outre la vibration $\nu_6(b_2)$.

Le calcul du moment magnétique de transition, non nul et dirigé suivant l'axe z défini précédemment (2), (3) est très simple et conduit à l'expression

$$\overrightarrow{\mathcal{M}}_{0\to l} = \overrightarrow{\mathcal{M}}^0_{0\to l} + \frac{(\psi_4 | V | \psi_5)}{E_4 - E_5} p_{0l}\vec{M}_{15} + \frac{(\psi_1 | V | \psi_2)}{E_1 - E_2} p_{0l}\vec{M}_{24} + \frac{(\psi_1 | V | \psi_3)}{E_1 - E_3} p_{0l}\vec{M}_{34} + \frac{(\psi_1 | V | \psi_6)}{E_1 - E_6} p_{0l}\vec{M}_{64}, \quad \text{avec} \quad \vec{M}_{ij} = \left(\psi_i \middle| \vec{M} \middle| \psi_j\right);$$

$\overrightarrow{\mathcal{M}}^0_{0\to l} = p_{0l}\vec{M}_{14} + [1/(E_4 - E_5)]\, A_{45}\,\vec{M}_{15}$, moment magnétique correspondant au carbonyle nu, et transférable de molécule à molécule.

On rencontre quelques difficultés en ce qui concerne le moment électrique : comme l'a montré Moscowitz (4), l'emploi d'orbitales $2p$ simples pour la construction des orbitales π et π^* du carbonyle est incapable de rendre compte de l'existence de ce moment, ou plutôt d'une composante électrique quelconque suivant l'axe z; l'intervention de vibrations non totalement symétriques fournit bien un dipôle électrique de transition non nul, utilisé notamment en absorption pure, mais quel que soit le mode de vibration envisagé, la force rotatoire reste nulle, soit par orthogonalité des deux dipôles électrique et magnétique obtenus, soit par annulation de l'un d'eux. L'expédient mis en œuvre par Moscowitz consiste à mêler à la fonction ψ_4 précédemment définie et construite à partir d'orbitales $2p$ une fonction ψ_d construite, avec des coefficients convenables satisfaisant à l'hamiltonien H_0, à partir des orbitales $3d_{yz}$ du carbone et de l'oxygène.

L'emploi de ψ_d est équivalent à celui d'orbitales atomiques

$$\pi_c = 2p_x^c + \text{A}\,3\,d_{yz}^c \qquad \text{et} \qquad \pi_0 = 2p_x^0 + \text{B}\,3\,d_{yz}^0,$$

ainsi que l'a fait Moscowitz. La fonction ψ_d correspond à la représentation A_1 du groupe local C_{2v} du carbonyle, le terme $(\psi_1 | \vec{\text{R}} | \psi_d)$ est non nul et dirigé suivant l'axe z. Après intervention de la vibration totalement symétrique $\nu_1(a_1)$, la nouvelle fonction perturbée fournie par ψ_4 est

$$\Psi_4'^1 = \psi_4 + \frac{(\psi_4 | \text{V} | \psi_5) + (\psi_4 | \text{H}'^{\text{A}_1}_{\text{CO}} | \psi_5)}{\text{E}_4 - \text{E}_5} \psi_5 + \frac{(\psi_4 | \text{V} | \psi_d)}{\text{E}_4 - \text{E}_d} \psi_d + \frac{(\psi_4 | \text{H}'^{\text{A}_1}_{\text{CO}} | \psi_5)\,(\psi_5 \text{V} | \psi_d)}{(\text{E}_4 - \text{E}_5)\,(\text{E}_5 - \text{E}_d)} \psi_d,$$

ce qui conduit à un dipôle électrique de transition, dirigé suivant l'axe z :

$$\vec{\mathcal{R}}_{0 \succ l} = \left[\frac{(\psi_4 | \text{V} | \psi_d}{\text{E}_4 - \text{E}_d} p_{0l} + \frac{(\psi_5 | \text{V} | \psi_d}{(\text{E}_4 - \text{E}_5)\,(\text{E}_5 - \text{E}_l)} \text{A}'_{45} \right] \vec{\text{R}}_{1d}, \qquad \text{où} \quad \vec{\text{R}}_{1d} = (\psi_1 | \text{R}_z | \psi_d).$$

La force rotatoire s'évalue alors sans difficulté :

$$\begin{aligned} \text{R}_{0 \succ l} = \vec{\mathcal{R}}_{0 \succ l} \vec{\mathfrak{M}}_{0 \succ l} &= \left[\frac{(\psi_4 | \text{V} | \psi_d)}{\text{E}_4 - \text{E}_d} + \frac{(\psi_5 | \text{V} | \psi_d)}{(\text{E}_4 - \text{E}_5)\,(\text{E}_5 - \text{E}_d)} \text{A}'_{45} \right] \vec{\text{R}}_{1d} \vec{\mathfrak{M}}^0_{0l} \\ &= \alpha_l\,(\psi_4 | \text{V} | \psi_d) + \beta_l\,(\psi_5 | \text{V} | \psi_d). \end{aligned}$$

L'obtention de cette relation a nécessité de négliger certains termes du second ordre, approximation qui équivaut exactement à l'hypothèse simplificatrice, utilisée par Moscowitz, de la constante du moment magnétique de transition.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) H. P. Gervais, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2987.
(2) H. P. Gervais, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3209.
(3) J. W. Sidman, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 429.
(4) A. Moscowitz, *Advances Chem. Phys.*, 4, Interscience Publishers, New-York, 1962, p. 67.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Dynamique d'un cristal d'urée.* Note (*) de MM. **Gilbert Deprez** et **René Fouret**, présentée par M. Jean Laval.

On écrit la dynamique d'un cristal quadratique d'urée ($P\bar{4}2_1m$) dans l'approximation harmonique; les molécules étant supposées rigides. Les résultats sont donnés pour les vibrations principales et pour les vibrations de vecteur d'onde dirigé suivant $\bar{4}$.

La position moyenne de l'atome j de la molécule μ de la maille m est repérée par le vecteur $\vec{r}_{\mu j}^{m} = \vec{r}_{\mu}^{m} + \vec{R}_{j}^{\mu}$; $\vec{r}_{\mu}^{m}$ fixe la position du centre de gravité G de la molécule (m, μ), $\vec{R}_{j}^{\mu}$ la position de l'atome j de (m, μ) par rapport à G. Si $\vec{u}_{\mu j}^{m}$ représente le déplacement de l'atome considéré à partir de sa position d'équilibre, $\vec{u}_{\mu j}^{m}$ les composantes de ce déplacement suivant trois axes rectangulaires $Ox_\alpha (\alpha = 1, 2, 3)$, on sait que [1] le terme de l'énergie potentielle qui détermine la dynamique du cristal est

$$(1) \qquad \Phi = \frac{1}{2} \sum_{m,\mu,j} \sum_{p,\nu,k} \sum_{\alpha,\beta} C_{\mu j}^{m}{}_{\alpha}{}^{p}_{\nu k}{}_{\beta}\, u_{\mu j\,\alpha}^{m}\, u_{\nu k\,\beta}^{p}.$$

Si l'on suppose les molécules rigides, le déplacement de l'atome $m\mu j$ s'écrit :

$$(2) \qquad \vec{u}_{\mu j}^{m} = \vec{u}_{\mu}^{m} + \vec{\theta}_{\mu}^{m} \wedge \vec{R}_{j}^{\mu},$$

$\vec{u}_{\mu}^{m}$, translation du centre de gravité de la molécule (m, μ); $\vec{\theta}_{\mu}^{m}$, rotation de (m, μ) autour de G. En introduisant la matrice antisymétrique $A_j^\mu = \left(R_{j\,\alpha}^{\mu}\right)$ et les matrices colonnes u_μ^m et θ_μ^m, on obtient [2]

$$(3) \quad \Phi = \frac{1}{2} \sum_{m,\mu} \sum_{p\nu} \sum_{j,k} [\tilde{u}_{\mu}^{m} C_{\mu j}^{m}{}_{\nu k}^{p} u_{\nu}^{p} + \tilde{\theta}_{\mu}^{m} \tilde{A}_{j}^{\mu} C_{\mu j}^{m}{}_{\nu k}^{p} u_{\nu}^{p} + \tilde{u}_{\mu}^{m} C_{\mu j}^{m}{}_{\nu k}^{p} \Lambda_{k}^{\nu} \theta_{\nu}^{p} + \tilde{\theta}_{\mu}^{m} \tilde{A}_{j}^{\mu} C_{\mu j}^{m}{}_{\nu k}^{p} A_{k}^{\nu} \theta_{\nu}^{p}],$$

ce qui peut encore se mettre sous la forme plus condensée :

$$(4) \qquad \Phi = \frac{1}{2} \sum_{m\mu} \sum_{p\nu} [\tilde{u}_{\mu}^{m} \Phi_{uu}{}_{\mu}^{m}{}_{\nu}^{p} u_{\nu}^{p} + \tilde{u}_{\mu}^{m} \Phi_{u\theta}{}_{\mu}^{m}{}_{\nu}^{p} \theta_{\nu}^{p} + \tilde{\theta}_{\mu}^{m} \Phi_{\theta u}{}_{\mu}^{m}{}_{\nu}^{p} u_{\nu}^{p} + \tilde{\theta}_{\mu}^{m} \Phi_{\theta\theta}{}_{\mu}^{m}{}_{\nu}^{p} \theta_{\nu}^{p}].$$

La comparaison de (3) et (4) permet d'établir les propriétés suivantes qui n'ont pas été signalées par Hahn et Biem [2] : le tenseur Φ_{uu} est symétrique en α et β à cause de la symétrie en α et β des $C_{\mu j}^{m}{}_{\nu k}^{p}$ [1]; A_j^μ étant antisymétrique, $C_{\mu j}^{m}{}_{\nu k}^{p}$ étant symétrique; les pseudo-tenseurs $\Phi_{u\theta}$ et $\Phi_{\theta u}$ ont une trace nulle.

L'urée cristallise dans le système quadratique $P\bar{4}2_1m$ avec deux molécules par maille μ et ν, de symétrie C_{2v}. Sur la figure 1, ▲ représente la molécule μ, Δ la molécule ν, $\vec{a}$, b, $\vec{c}$ les vecteurs de base du réseau, Ox_α les

axes. Dans la suite, M sera la masse d'une molécule, I_α le moment d'inertie principal par rapport Ox_α pour la molécule μ, les coordonnées de G de la molécule μ sont $x_1 = 0$, $x_2 = 0$, $x_3 = z$.

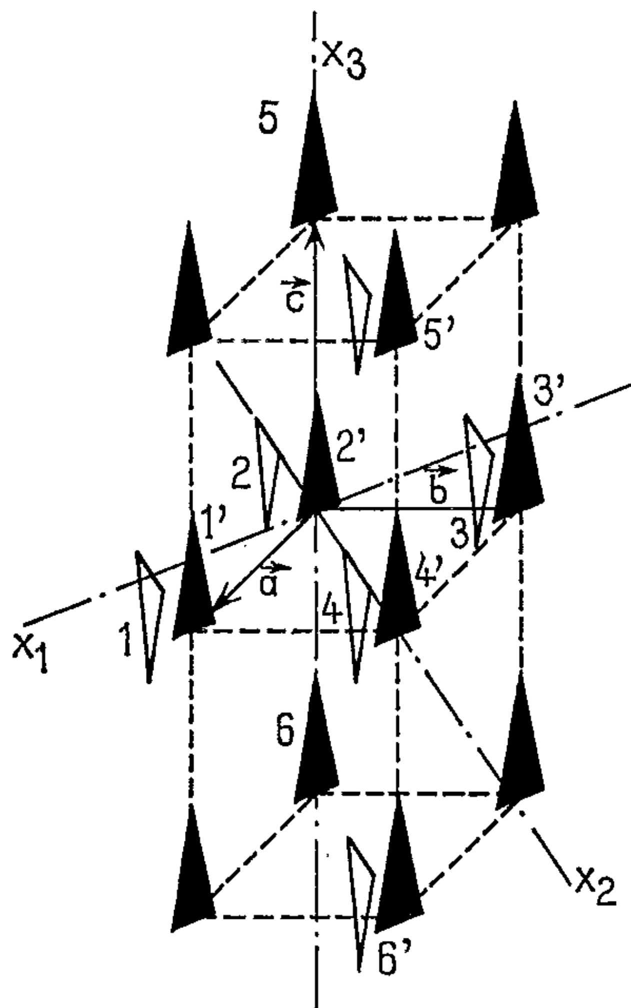
En se limitant aux deux premières voisines numérotées (*fig.* 1), les coefficients réduits par symétrie s'écrivent :

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Phi_{uu} & \Phi_{u0} \\ \Phi_{0u} & \Phi_{00} \end{pmatrix}, \qquad \Phi^{00}_{\mu\mu} = \begin{pmatrix} A_0 & 0 & 0 & 0 & a_0 & 0 \\ 0 & B_0 & 0 & b_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 & 0 & \alpha_0 & 0 & 0 \\ a_0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_0 \end{pmatrix},$$

$$\Phi^{01}_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & D_1 & 0 & a_1 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & b_1 & 0 & c_1 \\ D_1 & 0 & C_1 & 0 & d_1 & 0 \\ 0 & a'_1 & 0 & \alpha_1 & 0 & \delta_1 \\ b'_1 & 0 & c'_1 & 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & d'_1 & 0 & \varepsilon_1 & 0 & \gamma_1 \end{pmatrix}, \qquad \Phi^{05}_{\mu\mu} = \begin{pmatrix} A_2 & 0 & 0 & 0 & a_2 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 & b_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a'_2 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ b'_2 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$$

à $\Phi^{01}_{\mu\nu}$ et $\Phi^{05}_{\mu\mu}$, les opérations de symétrie font correspondre $\Phi^{02}_{\mu\nu}$, $\Phi^{04}_{\mu\nu}$, $\Phi^{06}_{\mu\mu}$.

L'application de $2_{1(\vec{a}/2)}$ permet de déduire $\Phi^{0'0'}_{\nu\nu}$ de $\Phi^{00}_{\mu\mu}$, $\Phi^{0'5'}_{\nu\nu}$ de $\Phi^{05}_{\mu\mu}$, $\Phi^{0'6'}_{\nu\nu}$ de $\Phi^{06}_{\mu\mu}$; $\Phi^{0'1'}_{\nu\mu}$, $\Phi^{0'2'}_{\nu\mu}$, $\Phi^{0'3'}_{\nu\mu}$, $\Phi^{0'4'}_{\nu\mu}$ se déduisent des $\Phi^{0n}_{\mu\nu}$ correspondants par application de la règle d'invariance des coefficients Φ par une translation du réseau et de $\Phi^{m\,p}_{\mu\,\nu\,\alpha\,\beta} = \Phi^{p\,m}_{\nu\,\mu\,\beta\,\alpha}$.



Compte tenu des relations liées à l'invariance de l'énergie potentielle par une translation et une rotation d'ensemble du cristal, il intervient 26 constantes moléculaires indépendantes.

L'équation aux fréquences de degré 12, déduite de la matrice de Fourier [1] se factorise simplement dans les cas suivants :

Pour les oscillations principales, en plus des trois fréquences nulles correspondant aux vibrations acoustiques, on obtient :

$$\omega_1^2 = \frac{C_0 + 2C_2 - 4C_1}{M} \quad \text{pour la vibration principale } u_3^\mu = -u_3^\nu,$$

$$\omega_2^2 = \frac{\gamma_0 + 2\gamma_2 + 4\gamma_1}{I_3} \quad \text{pour la vibration principale } \theta_3^\mu = \theta_3^\nu,$$

$$\omega_3^2 = \frac{\gamma_0 + 2\gamma_2 - 4\gamma_1}{I_3} \quad \text{pour la vibration principale } \theta_3^\mu = -\theta_3^\nu.$$

Les six autres fréquences principales correspondent à trois fréquences doubles et au mode de vibration (E) [3]. Les vecteurs propres correspondants vérifient la relation

$$\frac{u_2^j}{u_1^j} = \frac{u_2^k}{u_1^k} = \frac{\theta_1^k}{\theta_2^j} = \frac{\theta_2^k}{\theta_1^j} = k, \qquad \text{avec} \quad k = \pm 1.$$

Pour un vecteur d'onde $\vec{S}$ dirigé suivant $\vec{c}$, en posant $u = 2\pi\vec{S}.\vec{c}$, $\zeta = e^{-i2\varepsilon u_s}$ les fréquences acoustiques sont

$$\omega_A^2 = \frac{C_0 + 2C_2 \cos u + 4C_1}{M}, \qquad u_3^k = \zeta u_3^j,$$

$$\omega_A'^2 = \omega_A''^2.$$

Les fréquences optiques sont

$$\omega_1'^2 = \frac{C_0 + 2C_2 \cos u - 4C_1}{M}, \qquad \text{avec} \quad u_3^j = -\zeta u_3^k \neq 0;$$

$$\omega_2'^2 = \frac{\gamma_0 + 2\gamma_2 \cos u + 4\gamma_1}{I_3}, \qquad \text{avec} \quad \theta_3^k = \quad \zeta \theta_3^j \neq 0;$$

$$\omega_3'^2 = \frac{\gamma_0 + 2\gamma_2 \cos u + 4\gamma_1}{I_3}, \qquad \text{avec} \quad \theta_3^k = -\zeta \theta_3^j.$$

Les six autres fréquences correspondent à trois fréquences doubles et sont déterminées avec les deux fréquences acoustiques doubles par une équation du 4e degré irréductible. Pour ces oscillations, on a, en plus,

$$u_2^k = p\zeta u_1^{j*}, \qquad u_1^k = \frac{\zeta}{p} u_2^{j*}, \qquad \theta_1^k = p\zeta\theta_2^{j*}, \qquad \theta_2^k = \frac{\zeta}{p}\theta_1^{j*}.$$

Ce travail prépare une étude de la diffusion des rayons X par des monocristaux d'urée.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 247.
(2) HAHN et BIEM, *Phys. Stat. Solidi*, 3, 1963, p. 1911.
(3) COUTURE-MATHIEU, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 495.

(Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille, 50, rue Gauthier de Chatillon, Lille.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles observations sur la phase transitoire cubique apparaissant dans l'alliage* Al-Zn *à* 40 % *de zinc.* Note (*) de

M. René Graf et Mlle Madeleine Lenormand, présentée par M. Jean Wyart.

La phase transitoire cubique à faces centrées qui apparaît par revenu après trempe dans l'alliage Al-Zn à 40 % de zinc est d'abord pseudo-cubique; on observe une déformation rhomboédrique du réseau dans les minces plaquettes de précipité, en épitaxie sur les plans {111} de la matrice.

L'apparition au cours du revenu après trempe d'une phase transitoire cubique à faces centrées α' riche en zinc dans les alliages Al-Zn est maintenant bien établie [(1) à (4)]. Cette phase se forme par précipitation continue, alors que la phase hexagonale d'équilibre, constituée par du zinc presque pur, est obtenue par précipitation discontinue, à partir des joints de grains. Dans le cas de l'alliage à 40 % de zinc en poids, une étude plus détaillée des diagrammes D. S., ainsi que l'étude de la diffusion au voisinage des taches de Bragg (5), a permis d'apporter quelques précisions sur le domaine d'existence de la phase α' et sur le mécanisme de sa formation.

D'après les diagrammes D. S., la précipitation de la phase α' est nette entre 225 et 300°C. Son apparition est fugitive à 200°C et les raies D. S. deviennent particulièrement intenses à 250 et 275°C. Aux températures inférieures à 225°C, la précipitation de la phase d'équilibre (Zn) domine. Par rapport à l'alliage à 30 % de zinc (3), la cinétique est déplacée vers les températures plus élevées.

L'examen de la suite des diagrammes D. S. obtenus pour des durées de revenu croissantes à 275°C montre que certaines raies de la phase transitoire α' apparaissent d'abord dédoublées (*fig.* 1). Il en est ainsi des raies (111) et (220), alors que la raie (200) est simple et la raie (311) probablement triple. Pour le diagramme obtenu après 40 mn à 275°C par exemple, l'ensemble de ces raies peut être interprété avec une structure hexagonale satisfaisant au critère rhomboédrique et dont les paramètres sont $a = 2{,}80$ Å, $c = 6{,}77$ Å, d'où $\gamma = c/a = 2{,}42$. Or, le réseau cubique à faces centrées peut être décrit, en axes hexagonaux, comme un réseau rhomboédrique pour lequel $\gamma = 2{,}448$ et dont les plans (0001) s'identifient avec les plans (111) cubiques. Il apparaît donc clair qu'avant d'être strictement cubique, la phase α' subit une petite déformation rhomboédrique parallèle aux directions [111] et est d'abord pseudo-cubique. Lorsqu'on passe de cette forme pseudo-cubique à la phase α' strictement cubique, dont le paramètre est $a' = 3{,}98$ Å, la comparaison des paramètres mesurés montre que l'intervalle entre les plans (0001)-(111) augmente de 2 %, tandis que la maille de ces plans n'est modifiée que de 0,5 %. La structure des plans hexagonaux reste donc sensiblement la même, mais ils sont plus rapprochés dans la forme pseudo-cubique, d'où une valeur plus faible

du rapport axial. Les méthodes d'étude des structures pseudo-symétriques aboutissent à la même conclusion (6).

Le rayon atomique du zinc étant plus faible que celui de l'aluminium, il est normal que dans la phase transitoire α' riche en zinc les atomes soient plus serrés que dans la matrice α, dont le paramètre est 4,02 Å. Mais on ne voit pas nettement pour quelle raison ces atomes sont plus rapprochés dans la forme rhomboédrique que dans la forme cubique, si ce n'est peut-être l'anisotropie des atomes de zinc. De toute façon, il apparaît certain que les précipités sont de petites plaquettes en épitaxie sur les plans {111} de la matrice.

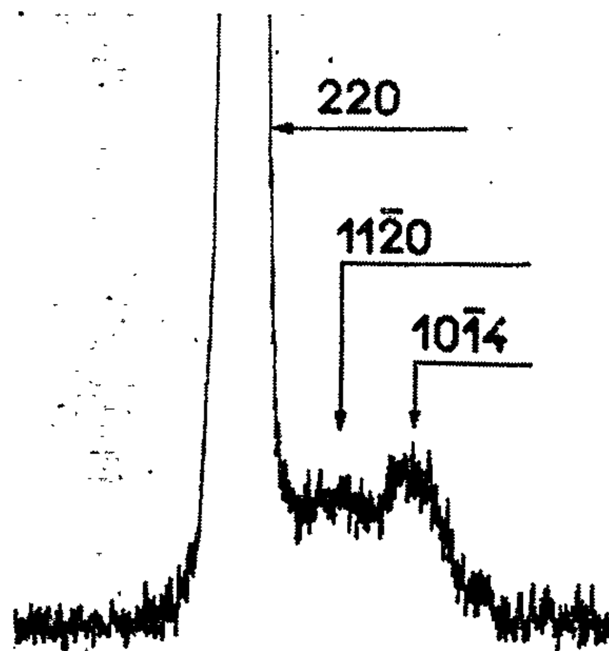


Fig. 1. — Raie D. S. (220) de la matrice α et raies (11$\bar{2}$0) et (10$\bar{1}$4) de la phase α' rhomboédrique; AZ 40 trempé de 400°C et revenu 40 mn à 275°C.

Ces résultats sont confirmés par les diagrammes de Bragg focalisés. La figure 2 montre, par exemple, la suite des clichés obtenus à 275°C pour les taches (200). Dès 5 mn à 275°C, on observe des traînées apparemment issues des taches de la matrice et dirigées vers les grands angles de Bragg. Il y a en fait quatre traînées et les angles relevés sur l'ensemble des clichés indiquent une orientation ⟨111⟩ de ces traînées. On peut donc les attribuer aux très minces plaquettes de précipité α', en épitaxie sur les plans {111} de la matrice. L'existence de traînées analogues sur les diagrammes de diffusion centrale effectués sur un monocristal mince taillé parallèlement aux plans (110) confirme qu'il s'agit au moins en partie d'un effet relié au facteur de forme. La dissymétrie de ces traînées prouve bien que dans les précipités les atomes sont plus serrés que dans la matrice (7). Entre 15 et 30 mn à 275°C ces traînées se résolvent en taches, qui correspondent à la phase α' rhomboédrique. Mais dès 30 mn apparaît une nouvelle tache, située sur le rayon vecteur et qui se développe ensuite aux dépens des autres. A partir de 2 h à 275°C on n'a plus que la tache sur le rayon vecteur, qui

appartient au précipité α' cubique à faces centrées, dont le réseau est parallèle à celui de la matrice.

Rappelons que la précipitation de α' est précédée d'un stade de préprécipitation, donnant des raies satellites au voisinage des raies D. S. de la

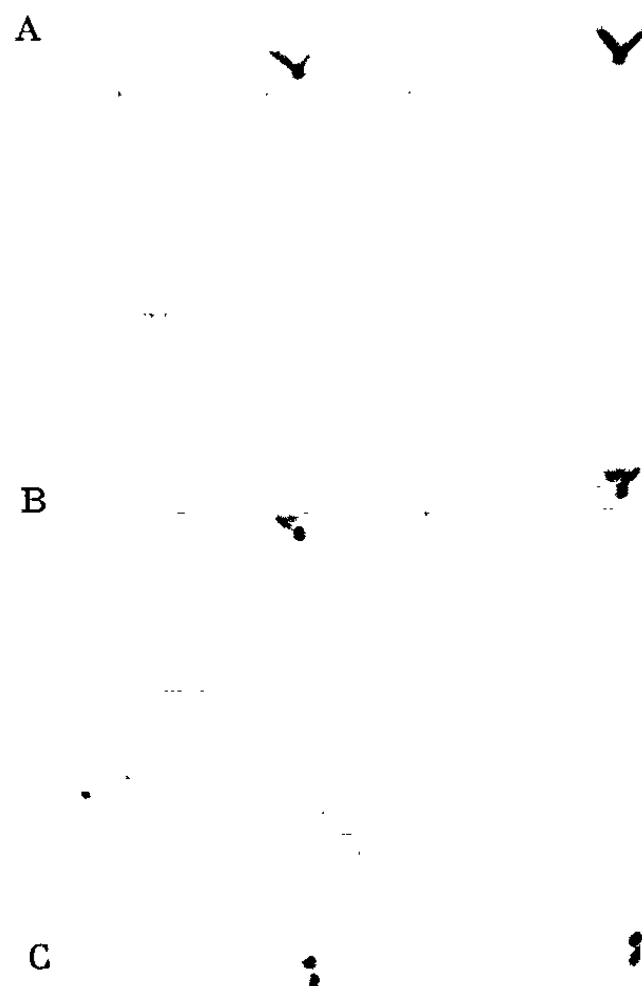


Fig. 2. — Taches de Bragg (200); AZ 40 trempé de 400°C et revenu : *a*, 5 mn à 275°C; *b*, 30 mn à 275°C; *c*, 2 h à 275°C.

matrice ([2]). Les durées de revenu pour lesquelles ces satellites sont particulièrement nets sont : 1 h à 100°C; 5 mn à 150°C; 2 mn à 175°C; 1 mn à 200°C; 15 s à 250°C. Après 1 mn à 200°C par exemple, on obtient autour des taches de Bragg une diffusion en forme de deux arcs (*fig.* 3),

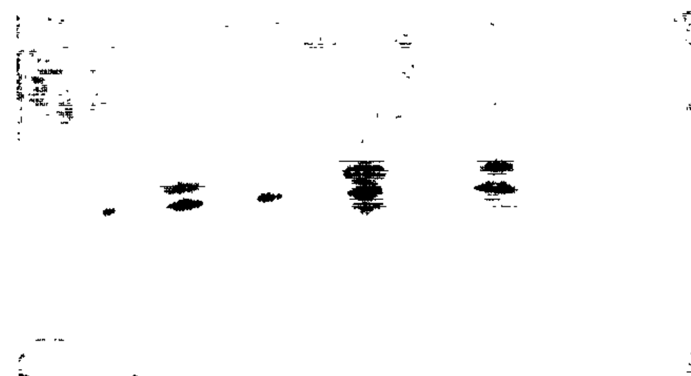


Fig. 3. — Taches de Bragg (200) après 1 mn à 200°C.

qui conduit à penser que, même à des températures de cet ordre, les zones de préprécipitation responsables des raies satellites sont grossièrement sphériques ou cubiques, et non en plaquettes comme on l'avait d'abord supposé (2). Ces zones donnent d'ailleurs une diffusion centrale en forme d'anneau et les phénomènes sont tout à fait comparables à ceux observés pour l'alliage à 30 % de zinc (3).

L'étude plus détaillée de ce dernier alliage révèle également un dédoublement initial de certaines raies du diagramme D. S., principalement aux températures voisines de 200°C. Il est donc certain que la forme rhomboédrique de α' se manifeste aussi dans cet alliage. Les minces plaquettes visibles au microscope électronique [(2), (3)] représentent alors les premiers stades de l'apparition de la phase α' rhomboédrique et l'existence d'un champ de contraintes important autour de ces précipités, dans un alliage à 20 % de zinc, avait déjà été signalée (8).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) R. D. Garwood, A. L. Davies et G. L. Richards, *J. Inst. Met.*, 88, 1959-1960, p. 375.
(2) R. Graf et B. Genty, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2517.
(3) R. Graf, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 819.
(4) Y. Murakami, O. Kawano et H. Tamura, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 25, 1963, p. 303.
(5) J. Manenc, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 259.
(6) R. Faivre, *Thèse*, Arch. orig. C. N. R. S., n° 308, 1950, p. 33.
(7) A. Guinier, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 121.
(8) A. Kelly et R. B. Nicholson, *Progr. Materials Sc.*, 10, n° 3, 1963, p. 207.

(*Laboratoires de l'O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la section efficace de fission du plutonium* 239 *par des neutrons lents*. Note (*) de MM. **Gérard de Saussure**, **Jacques Blons**, **Claude Jousseaume**, **André Michaudon** et **Yves Pranal**, transmise par M. Francis Perrin.

La section efficace de fission du ^{239}Pu par des neutrons lents a été mesurée entre 0,16 eV et 5 keV par la méthode du temps de vol, avec un scintillateur gazeux contenant 310 mg de ^{239}Pu. Dans les meilleures conditions et à haute énergie, la résolution de la mesure était de 3 ns/m.

L'étude de l'interaction des neutrons lents ($E < 10$ keV) avec les noyaux fissiles est d'un grand intérêt tant pour le calcul des piles atomiques que par l'information qu'elle apporte sur les niveaux excités des noyaux lourds et sur le processus de fission. Le noyau ^{239}Pu est particulièrement intéressant grâce à la faible valeur de son spin $I = 1/2$. Les résonances sont ainsi plus espacées et plus grandes que pour les autres noyaux fissiles, ce qui facilite leur analyse. De plus la détermination de leur état de spin $J = I \pm 1/2$ est plus aisée [1].

Malgré leur intérêt les sections efficaces du ^{239}Pu ont été peu étudiées et jusqu'à présent, les paramètres des résonances ne sont connus que jusqu'à 50 eV [2]. Il nous a donc paru utile de reprendre la mesure de la section efficace de fission du ^{239}Pu par la méthode du temps de vol [3] en bénéficiant des améliorations apportées ces dernières années aux spectromètres de neutrons tant du point de vue de la résolution que de l'intensité.

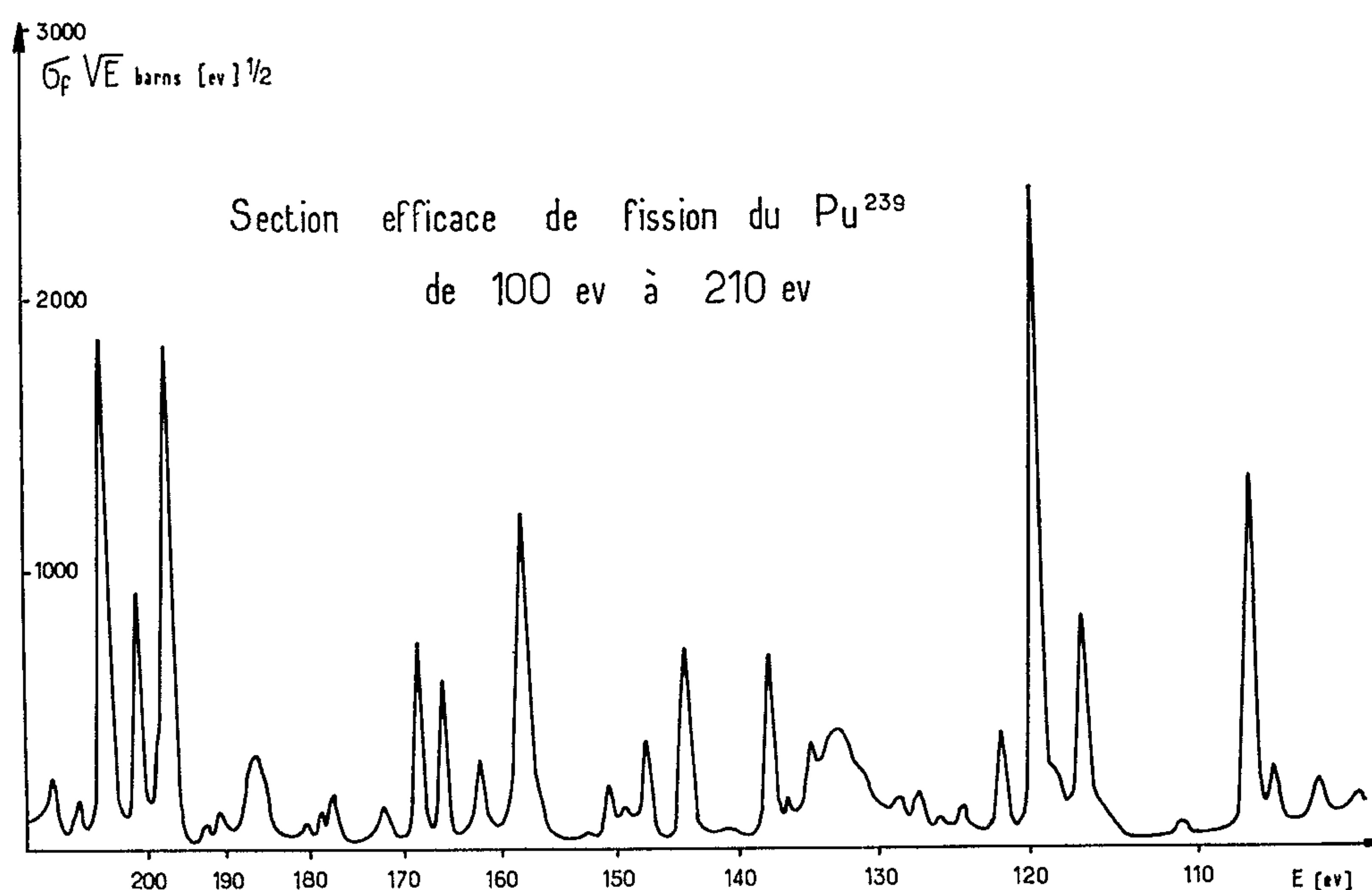


Fig. 1.

Description de la mesure. — Nous avons utilisé l'accélérateur linéaire de Saclay ([4]) comme source de neutrons pulsée. La mesure consiste à déterminer successivement le taux de fission, avec un scintillateur gazeux, et le spectre d'énergie des neutrons incidents, avec un compteur à BF_3 dont l'efficacité est proportionnelle à $E^{-1/2}$. Les bruits de fond sont obtenus en interposant des écrans à résonances noires dans le faisceau de neutrons. La quantité $\sigma_f \sqrt{E}$ est proportionnelle au rapport du taux de fission au taux de comptage du compteur à BF_3 et elle a été étalonnée par rapport à la résonance à 7,8 eV dont les paramètres sont connus ([2]).

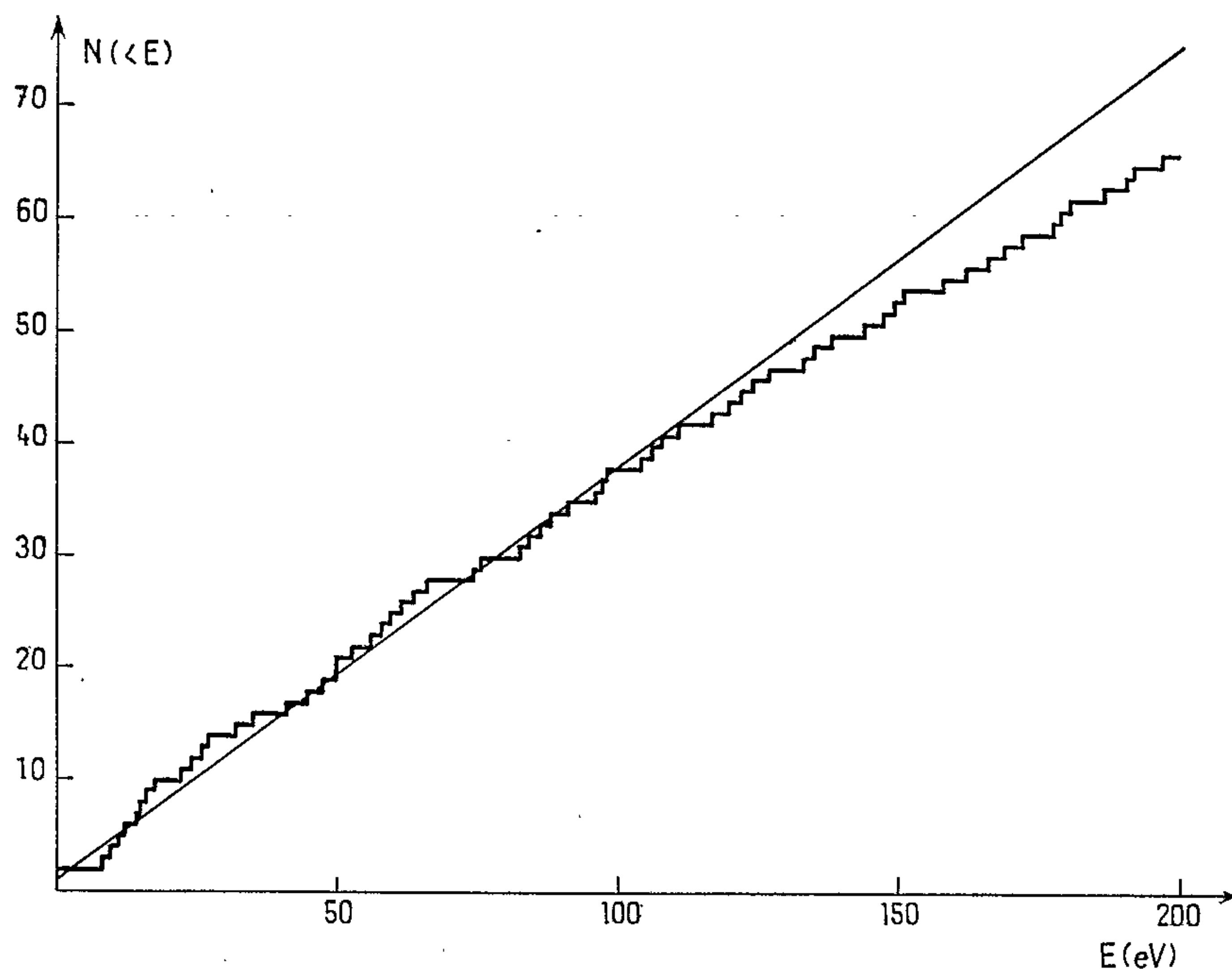


Fig. 2.

Le scintillateur gazeux était semblable à celui décrit par Nifenecker et coll. ([5]). Des essais avec une source de fissions spontanées ont permis d'étudier l'amplitude des impulsions dues aux fissions et le taux d'empilement des rayons α en fonction de la position des dépôts du plutonium, de la pression et de la composition du gaz scintillant. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec du xénon pur à la pression de 200 mg/cm².

Avec 310 mg de ^{239}Pu (dépôts de 1,25 mg/cm²), la radioactivité naturelle était de 10^9 rayons α/s. Au seuil de discrimination, réglé à un taux d'empilement des rayons α de 1 coup/s, correspondait une efficacité de 65 % pour la détection des fissions.

La section efficace de fission a été mesurée en plusieurs fois pour observer les différentes gammes d'énergie avec une résolution adéquate. Le tableau ci-après résume les conditions expérimentales de deux mesures.

	Mesure à basse énergie (0,16 à 100 eV).	Mesure à haute énergie (11 eV à 5 keV) (*)
Accélérateur.............	500 impulsions de 100 ns/s	
Sélecteur à temps de vol à largeur de canal variable (5)...	Réglée entre 50 et 1600 ns	Réglée entre 50 et 400 ns
Longueur de vol..........	10,80 m	19 m base de vol perpendiculaire au ralentisseur
Durée d'accumulation......	34 h	140 h.
Résolution expérimentale...	1,2 μs/m à 0,16 eV 40 ns/m à 100 eV	35 ns/m à 12 eV, 11 ns/m à 100 eV, 6 ns/m à 5 keV

(*) Une mesure de 50 h a été faite dans les mêmes conditions sauf une largeur d'impulsion accélérateur de 20 ns : la résolution à 5 keV est alors 3 ns/m.

Résultats. — La figure 1 représente une partie de la courbe de section efficace de fission. Nous avons obtenu 22 000 coups par canal de 0,4 μs au sommet de la résonance à 11 eV, dans la mesure à basse énergie, et 6 500 coups par canal de 0,05 μs au sommet de la résonance à 75 eV, dans la mesure à haute énergie.

La figure 2 représente le nombre de résonances observées jusqu'à 200 eV en fonction de E.

Une analyse des paramètres de résonances est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) J. S. Fraser et R. Schwartz, *Nuclear Physics*, 30, 1962, p. 269.
(2) B. N. L. 325, Suppl. n° 1 à la deuxième édition; L. M. Bollinger et coll., *IIe Conférence internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique*, Genève, 1958, Proc. n° 15, p. 127; K. G. Ignatev et coll., *A. E. C.*, tr. 5917, 1963.
(3) J. Spaepen, *Proc. of the Symposium on Neutron time-of-flight methods*, Saclay, 1962.
(4) P. Ribon et coll., *loc. cit.*, p. 97; R. Bergère, *loc. cit.*, p. 329.
(5) H. Nifenecker et coll., *loc. cit.*, p. 413.
(6) J. Thenard et coll., *Nuclear Instruments and Methods*, n° 26, 1964, p. 45-50.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mise en évidence d'états excités du* ^{9}Be *et du* ^{8}Be *dans la réaction* ^{9}Be(n, $2n$) *avec des neutrons de* 14 MeV. Note (*) de MM. **Robert Bouchez, Jean-Claude Gondrand, Paul Perrin, Claude Perrin, Alain Giorni, Pierre Quivy** et **Michel Dubus**, transmise par M. Louis Néel.

A l'aide d'un spectromètre à double temps de vol, on a observé que la réaction ^{9}Be (n, $2n$) se produit principalement avec formation d'états résonnants du ^{9}Be* (6,76 MeV, 7,94 MeV, etc.), et a lieu faiblement par le processus direct ^{8}Be (o) + n_1 + n_2 correspondant à l'éjection par un neutron incident de 14,5 MeV, du neutron périphérique peu lié (1,66 MeV) du ^{9}Be.

1. L'interaction de neutrons de 14 MeV avec le ^{9}Be produit : la diffusion élastique ([1]) (940 mb), les faibles réactions ([2]) (n, t) et (α, ^{6}He) correspondant à 30 mb, et les réactions (n, $2n$) conduisant à l'émission finale de quatre particules $\alpha_1 + \alpha_2 + n_1 + n_2$, avec une section efficace σ (n, $2n$) $\simeq$ 540 mb ($\sigma_t \simeq$ 1,51 b). Connaître le mécanisme de ce phénomène global (n, $2n$) est en fait analyser les interactions entre les quatre particules de l'état final, ce qui est possible en mesurant le vecteur impulsion $\vec{k}$ pour au moins deux particules : l'étude [([2]), ([3])] des étoiles α à deux branches, dans les émulsions nucléaires imprégnées de béryllium, a montré l'existence ($\sigma \simeq$ 190 mb) du noyau excité ^{8}Be* (2,9 MeV) émis de préférence vers l'arrière, indiquant une forte interaction directe avec émission de neutrons vers l'avant; la désintégration ([4]) de l'état excité ^{9}Be* (2,43 MeV) qui constitue ([5]) $\simeq$ 32 % ($\simeq$ 170 mb) des réactions (n, $2n$), a été étudiée en mesurant le vecteur impulsion $\vec{k}$ pour 2α dans la diffusion inélastique ^{9}Be (α, α'), et conduit directement dans 90 % des cas à $2\alpha + n$ et dans environ 10 % ([6]) à ^{8}Be (o) + n.

2. L'expérience (*fig.* 1) réalisée consiste à déterminer le vecteur impulsion $\vec{k}$ pour les deux neutrons, à $\pm$ 30° des neutrons incidents. La mesure utilise un spectromètre à double temps de vol spécialement mis au point; pour chaque voie la résolution totale est 1,7 ns pour un grand scintillateur ($s \simeq$ 400 cm^2, $e \simeq$ 4 cm), la base de vol 1,50 m et le seuil-neutron 1,5 MeV. Les difficultés de bruit de fond (*fig.* 1) dû aux événements parasites et fortuits, de durée de l'expérience (1 événement vrai par heure, environ 310 événements identifiés) ont été surmontées par des critères électroniques (triple coïncidence α-n_1-n_2, temps de vol de n_1 et n_2), des contrôles photographiques des impulsions, des critères cinématiques associés à un diagramme de Dalitz. L'angle de diffusion a été choisi pour tenir compte des résultats de Myachkova ([2]) et du groupe ([7]) du Collège de France montrant que les neutrons de plus grande énergie sont émis de préférence vers l'avant.

3. Les résultats (*fig.* 1 et 2) indiquent :

a. les états résonnants ^{8}Be. Le diagramme remplit sur la courbe $E_1 + E_2 \simeq 12{,}8$ MeV correspondant à la formation ($\simeq 155$ mb) de ^{8}Be (o),

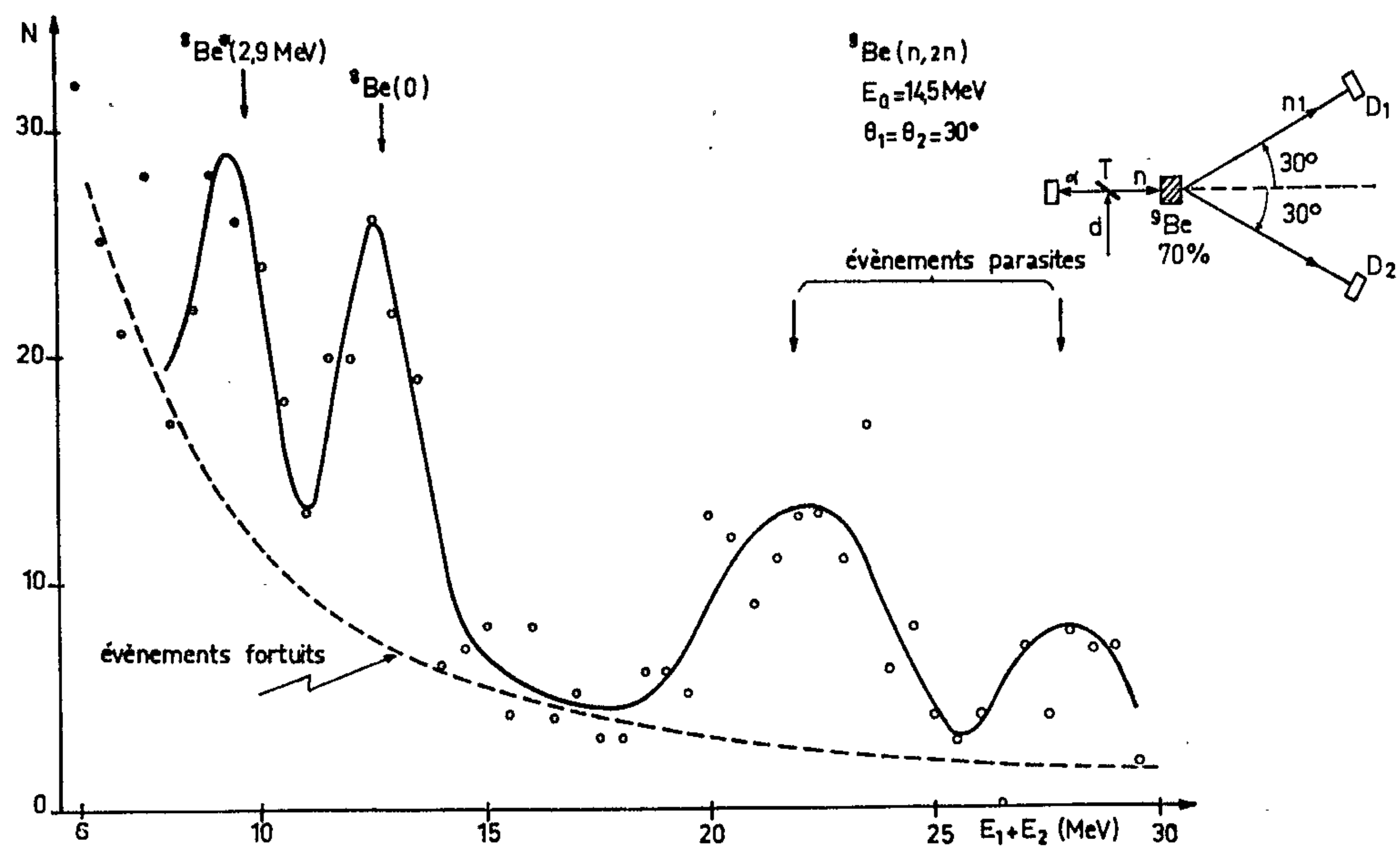


Fig. 1. — Profil d'une bande de ± 1 MeV autour de $E_1 = E_2$.

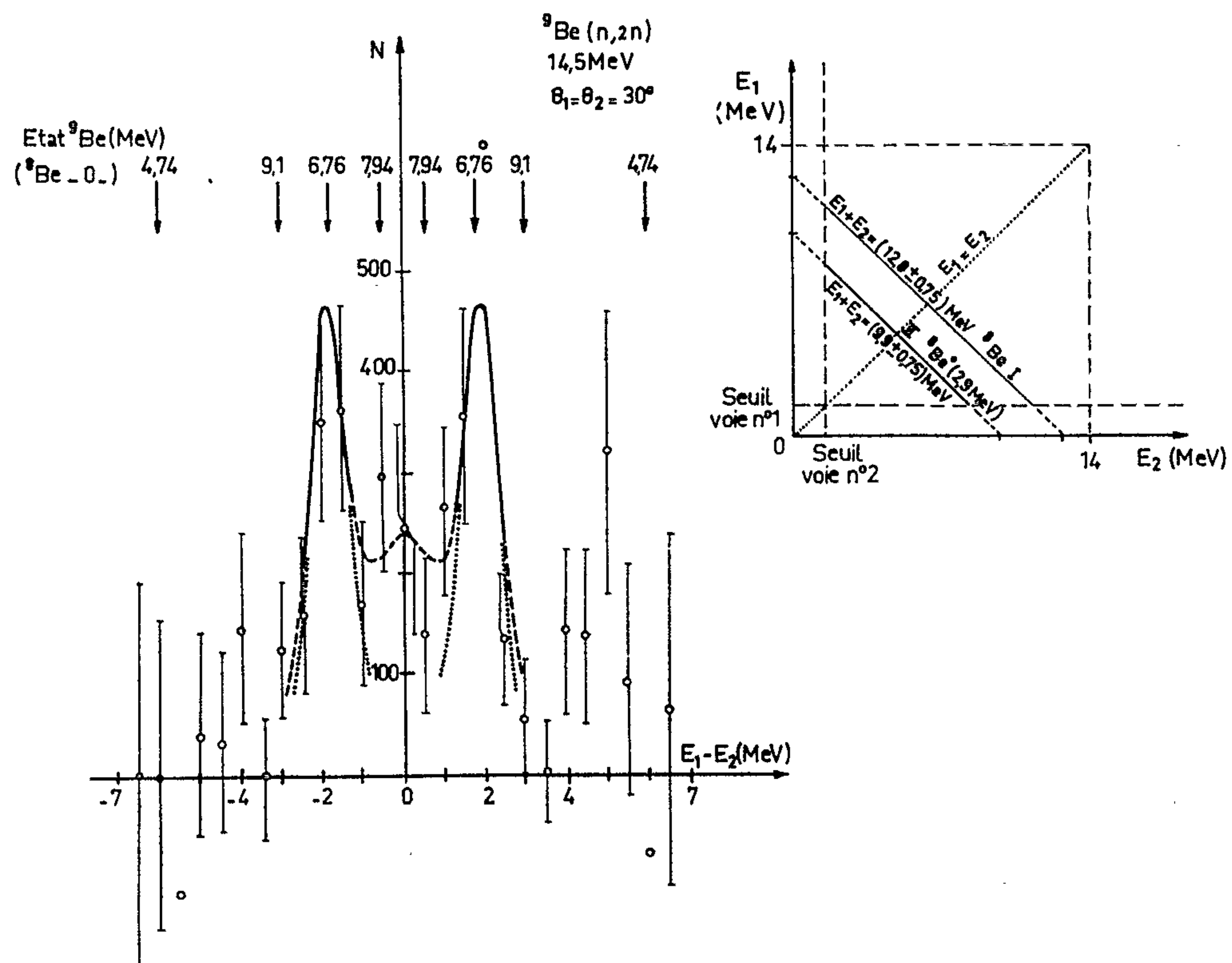


Fig. 2. — Répartition des événements dans la bande ^{8}Be (o).

ainsi que sur et au voisinage de la courbe $E_1 + E_2 \simeq (12{,}8-2{,}9\ \text{MeV})$ correspondant à la formation ($\simeq 165$ mb) de ^{8}Be* (2,9 MeV) en accord avec Myachkova [2].

b. les états résonnants ^{9}Be, les événements conduisant à ^{8}Be (o) $+ n_1 + n_2$ ne présentent pas la distribution sensiblement continue donnée par le groupe de Saclay [8], mais montrent des résonances, principalement ($\simeq 95$ mb) ^{9}Be* (6,76 MeV).

Notons que la spectrométrie à double temps de vol permet d'isoler les événements parasites (*fig.* 1) dus notamment à la double diffusion d'un détecteur vers l'autre.

4. Cette expérience préliminaire semble indiquer une prédominance d'états résonnants par rapport à l'éjection directe du neutron périphérique $P_{3/2}$ du ^{9}Be par un neutron incident de 14 MeV.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) M. P. Nakada, J. D. Anderson, C. C. Gardner et C. Wong, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1439.
(2) S. A. Myachkova et V. P. Perelygin, *J. E. T. P.* (U. S. S. R.), 40, 1961, p. 1244.
(3) Cao Xuan Chuan, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 621; Masakatsu Sakisaka, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 554.
(4) D. Bodansky, S. F. Eccles et I. Halpern, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1019.
(5) J. D. Anderson, C. C. Gardner, J. W. Mc Clure, M. P. Nakada et C. Wong, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 572.
(6) J. B. Marion, J. S. Levin et L. Cranberg, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1584.
(7) H. Jérémie, *Nuclear Physics*, 47, 1963, p. 225.
(8) R. Balian et V. P. Gillet, *Nuclear Physics*, 17, 1960, p. 448.

(*Laboratoire de Physique nucléaire du Centre d'Études nucléaires et Faculté des Sciences de Grenoble.*)

RAYONS COSMIQUES. — *Une nouvelle détermination de l'effet des gerbes photoniques (grandes gerbes pauvres en muons).* Note (*) de MM. **Jerzy Gawin**, **Roland Maze**, **Jerzy Wdowczyk** et **Alexandre Zawadzki**, présentée par M. Francis Perrin.

On analyse l'influence des résultats d'un calcul complet des spectres de densité des muons dans les gerbes photoniques sur la détermination de la fréquence relative de ces gerbes. En appliquant deux hypothèses différentes sur l'origine des photons cosmiques de très haute énergie on conclut que l'adoption de chacune d'elles mène à des résultats analogues. On propose pourtant une discrimination expérimentale de ces hypothèses.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'analyse des fluctuations de la composante pénétrante des grandes gerbes (gerbes d'Auger), telle qu'elle a été réalisée au laboratoire de Lodz s'explique bien par l'existence de deux distributions :

a. Une distribution que nous appelons normale (du spectre normal) autour d'une valeur moyenne $\langle \Delta_{\mu p} \rangle$ ajustable à volonté par le choix d'une densité électronique bien déterminée au-dessus du dispositif.

b. A ce grand spectre dont la surface représente la très grande part des gerbes reçues, se superpose un spectre de faible amplitude dont la valeur $\langle \Delta_{\mu\gamma} \rangle$ est plus petite d'un ordre de grandeur que la valeur $\langle \Delta_{\mu p} \rangle$ déjà mentionnée. La surface du petit spectre par rapport au grand nous a donné le taux des gerbes anormales attribuables à des photons primaires, et égal à 6/1000.

Nous avons entre temps acquis une meilleure compréhension concernant la signification physique de ces deux spectres.

Grand spectre (a). — En faisant l'analyse détaillée de tous les facteurs qui interviennent dans la dispersion de $\Delta_{\mu p}$ (lorsque $\Delta_{ep}=$ Cte), notamment de :

1. Variation des distances des centres des gerbes au dispositif;

2. Variation des inclinaisons zénithales des axes des gerbes;

3. Fluctuation dans le développement longitudinal des gerbes;

nous sommes arrivés à la conclusion que le facteur 3 est le plus important et que son apport est plus grand que la somme des deux premiers. D'autre part on a constaté que l'ensemble de ces fluctuations est bien représenté par une distribution de Pólya (avec un paramètre α de Pólya de l'ordre 4). Ce fait nous paraît intéressant parce que le spectre qui autrefois était traité par nous d'une façon purement formelle a acquis une signification

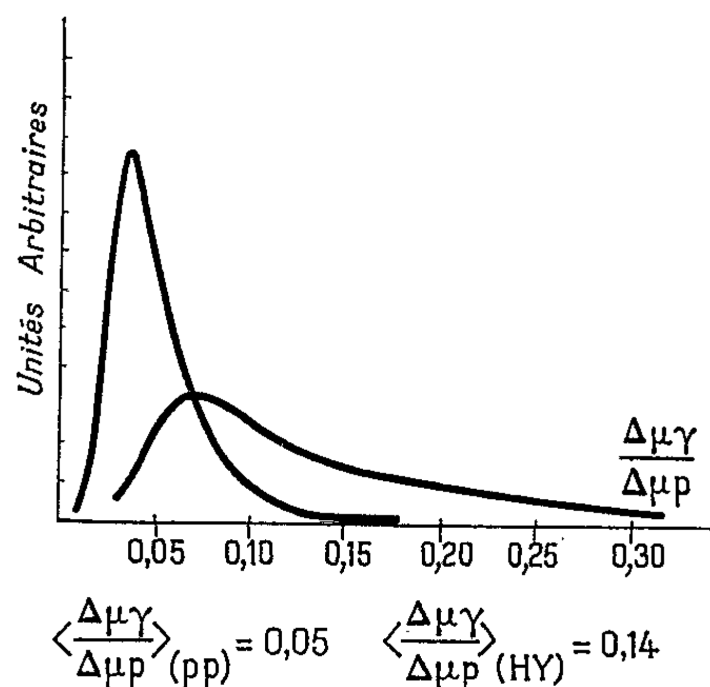
moins critiquable (par son arbitraire) et bien connue dans les différents processus stochastiques.

Petit spectre (*b*). — *A priori* il n'y a pas de raison de prendre (comme nous l'avons fait précédemment) un petit spectre exactement de la même forme que le grand. En réalité le spectre de densité des muons dans les cascades électromagnétiques peut être calculé si on connaît les facteurs suivants :

1. La répartition radiale de densité des muons;
2. Le changement du nombre total des muons $N_{\mu\gamma}$ en fonction de l'inclinaison de l'axe;
3. La dépendance de $N_{\mu\gamma}$ au nombre total des électrons $N_{\gamma e}$;
4. Les fluctuations de $N_{\mu\gamma}$ lorsque $N_{e\gamma} =$ Cte;
5. Le spectre d'énergie des photons primaires.

Ces calculs ont été faits par l'un d'entre nous (J.W.). En conclusion on a constaté que :

I. La répartition spatiale des muons dans une cascade électromagnétique est semblable à leur répartition dans une gerbe nucléaire (ordinaire), l'analyse des facteurs 2 et 3 ne fournit pas non plus de grandes divergences par rapport à une gerbe nucléaire.



II. Les facteurs 4 et 5 sont étroitement liés : la forme du spectre d'énergie des photons primaires exerce une influence importante sur la distribution des cascades électromagnétiques observées au niveau de la mer; les changements de ce spectre produisent des changements de fréquence d'enregistrement ainsi que des changements du spectre de densité muonique à une densité électronique constante.

Nous avons calculé le petit spectre en admettant deux hypothèses concernant l'origine des photons cosmiques et fournissant deux formes différentes de spectre d'énergie de ces photons. Selon l'une ces photons sont des descendants des π^0 créés au cours d'une interaction entre un

proton cosmique et la matière diffuse extragalactique ([2]), selon l'autre proposée récemment par Hayakawa et Yamamoto ([3]) un π^0 est créé par l'interaction d'un proton cosmique et un photon lumineux dans l'espace extragalactique. Suivant cette hypothèse le spectre d'énergie des photons primaires est beaucoup plus plat. Sa forme découle du fait que le seuil d'énergie du processus de photoproduction (au cours de l'interaction du proton avec un photon de 1 eV) est très élevée : pour les collisions centrales il est 7.10^{16} eV.

La figure représente les spectres de densité de muons suivant les deux hypothèses mentionnées; à l'axe des abscisses on a appliqué une échelle du rapport de densité muonique dans une gerbe photonique à la densité muonique dans une gerbe ordinaire : $\Delta_{\mu\gamma}/\Delta_{\mu p}$. On voit que la différence entre les deux spectres est très importante.

Nous avons ensuite calculé la fréquence relative des gerbes photoniques aux gerbes ordinaires de même taille (n_γ/n_p) et la densité moyenne relative des muons dans ces deux types de gerbes $(\Delta_{\mu\gamma}/\Delta_{\mu p})$ en employant la méthode décrite dans la Note précédente ([1]), mais en procédant cette fois par décalage entre les valeurs moyennes du petit et du grand spectre au lieu des valeurs les plus probables parce que les formes de ces deux spectres ne sont plus identiques.

On a obtenu les résultats suivants :

Premier spectre :

$$\frac{n_\gamma}{n_p} = 0,006, \qquad \frac{\Delta_{\mu\gamma}}{\Delta_{\mu p}} = 0,12;$$

Deuxième spectre :

$$\frac{n_\gamma}{n_p} = 0,007, \qquad \frac{\Delta_{\mu\gamma}}{\Delta_{\mu p}} = 0,14.$$

La série statistique comporte actuellement 67 000 gerbes (le nombre déduit des gerbes photoniques est alors de 400).

On voit que l'effet interprété selon ces deux hypothèses ne diffère pas beaucoup et qu'il ne diffère pas non plus de données présentées par nous antérieurement ([1]). Autrement dit l'effet calculé est presque insensible à la forme du petit spectre dans le domaine étudié.

Pourtant nous nous proposons de rechercher conjointement à Lodz et à Verrières, une discrimination expérimentale des deux hypothèses mentionnées ci-dessus. En vue de réaliser cette discrimination on peut profiter du fait que la répartition de fréquence d'enregistrement des gerbes en fonction de la distance des centres au dispositif détecteur est beaucoup plus large dans le deuxième cas que dans le premier. Ainsi en enregistrant la densité électronique par un dispositif supplémentaire éloigné du dispositif central d'environ 100 m on peut vérifier si la répartition de densités : 1° de toutes les gerbes et 2° de gerbes à très faibles

densités muoniques est différente. Les calculs préliminaires démontrent qu'il faut s'attendre à une différence facilement décelable si la deuxième hypothèse est valable.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) J. Gawin, J. Hibner, R. Maze et A. Zawadzki, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 150.
(2) R. Maze et A. Zawadzki, *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 625.
(3) S. Hayakawa et Y. Yamamoto, *Progr. Theor. Phys.*, 30, 1963, p. 71.

(*Laboratoire de Physique Cosmique,*
Réduit de Verrières, Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Spectre de résonance magnétique nucléaire du polychlorure de vinyle obtenu par polymérisation anionique.* Note (*) de MM. **Jean Demarquay, Pham Quang Tho, Maxime Guyot de la Hardrouyère, Alain Guyot** et **Marcel Prettre**, Correspondant de l'Académie.

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) d'échantillon de polychlorure de vinyle (PCV) dont la polymérisation est catalysée par le chlorure de tertiobutylmagnésium en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) permet d'obtenir la formule développée, la masse moléculaire, et des renseignements sur la régularité structurale des polymères.

La synthèse du PCV par polymérisation anionique amorcée par le chlorure de tertiobutylmagnésium en solution dans le THF a été décrite précédemment ([1]). L'examen du spectre infrarouge des polymères nous avait suggéré la formule développée



$$(CH_3)_3C-(CHCl-CH_2)_n-CH=CH_2,$$

compatible avec le mécanisme de la polymérisation étudiée par ailleurs ([2]). Un doute subsistait cependant pour le groupe vinylique terminal, dont l'existence n'était mise en évidence que par un faible épaulement décelé vers 920 cm^{-1}.

Un PCV visqueux de très bas poids moléculaire (340 mesuré par ébulliométrie) a été obtenu en polymérisant du chlorure de vinyle en présence d'un grand excès de catalyseur, cet excès étant détruit en fin de polymérisation par addition d'acide chlorhydrique concentré. Le spectre R.M.N. de ce polymère est représenté sur la figure 1 (appareil Varian A 60, fonctionnant à 60 MHz, en haute résolution à 200°C). En

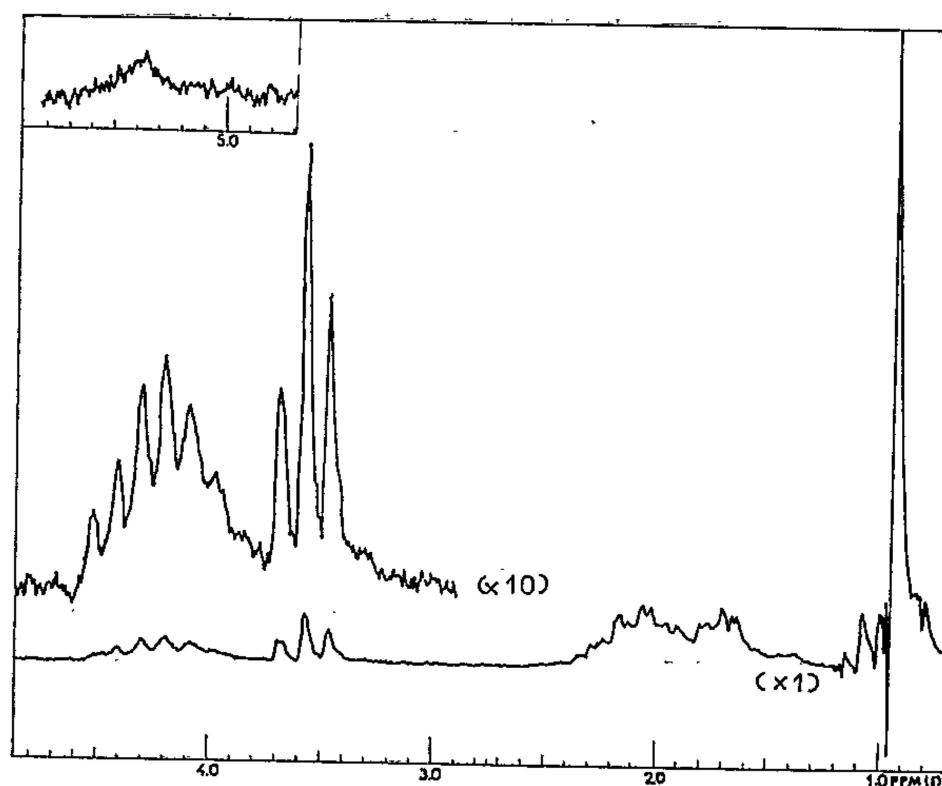


Fig. 1. — Spectre R. M. N. du PCV de masse moléculaire 340 (Varian A 60, haute résolution, 220°C, 60 MHz).

accord avec la spectrométrie infrarouge, les protons vinyliques de ce PCV ne s'observent qu'à l'état de traces vers $5{,}4.10^{-6}$. En plus du septuplet à $4{,}2.10^{-6}$ et du multiplet complexe vers $1{,}9.10^{-6}$ correspondant respectivement aux protons α et β d'un PCV classique, nous avons observé :

un triplet à $3{,}55.10^{-6}$ attribué aux protons d'un groupe méthylénique monochloré adjacent à un groupe méthylénique ($CH_2Cl—CH_2—$);

une raie unique située à $0{,}9.10^{-6}$ due à la présence des protons tertiobutyliques.

Il est probable que sous cette raie unique se trouve un triplet de faible intensité suggérant l'existence des protons méthyliques adjacents à un groupement méthylénique ($CH_3—CH_2—$).

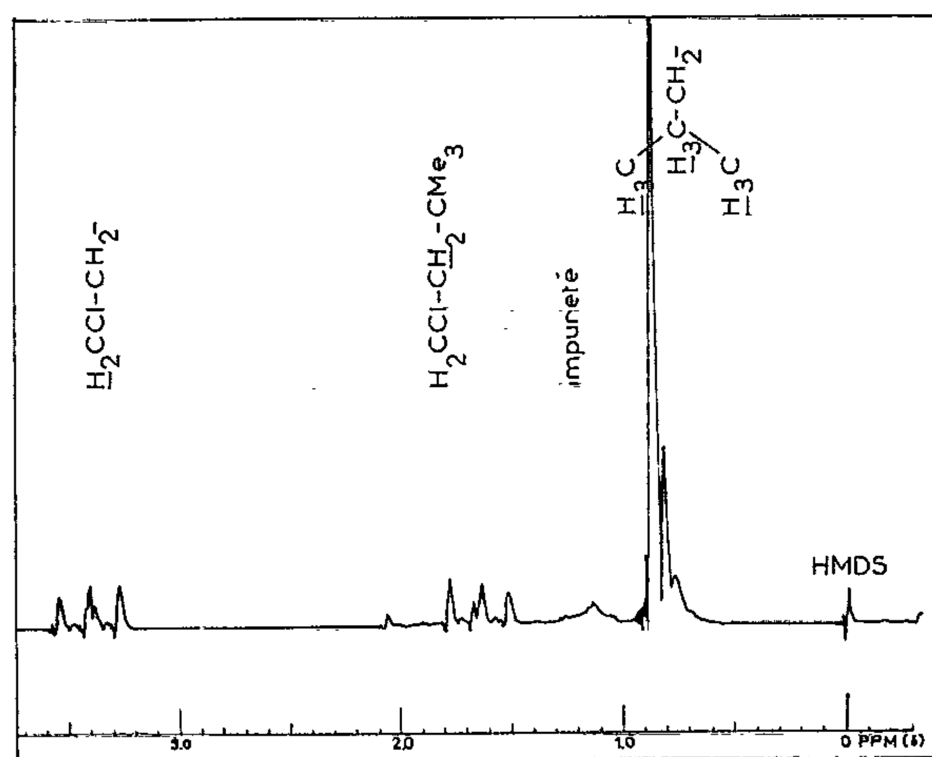


Fig. 2. — Spectre R. M. N. du diméthyl-2.2, chloro-4, butane (Varian A 60, haute résolution, 200°C, 60 MHz).

Pour confirmer ces hypothèses nous avons étudié le diméthyl-2.2, chloro-4, butane $(CH_3)_3C—CH_2—CH_2Cl$ synthétisé selon la méthode de Schmerling [3]. Son spectre (*fig.* 2) comporte deux triplets à 3,4 et $1{,}65.10^{-6}$ correspondant aux groupements $ClCH_2—$ et $—CH_2—$ ainsi qu'une raie unique à $0{,}9.10^{-6}$ due au radical tertiobutylique.

La similitude des deux spectres R. M. N. précédents nous permet de conclure que la structure des PCV étudiés ici répond essentiellement à la formule développée :



$$(CH_3)_3C(-CH_2-CHCl-)_n-CH_2-CH_2Cl.$$

Selon cette formule, le rapport des intensités de la raie unique à $0{,}9.10^{-6}$ $(CH_3)_3C$ et du triplet à $3{,}55.10^{-6}$ ($CH_2Cl—$) devrait être égale à 4,5. En fait, on trouve des valeurs supérieures qui suggèrent que le groupement terminal $—CH_2—CH_2Cl$ puisse parfois être remplacé, dans une plus faible proportion, par un groupement éthyle ou encore un groupement vinyle.

En admettant la formule développée précédente, il est aisé de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre d'un échantillon, en utilisant la courbe intégrale du spectre. En effet, si n est le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n), pour neuf protons tertiobutyliques il y a $2(n+1)$ protons méthyléniques et $(n+2)$ protons liés aux carbones chlorés (—CHCl—et—CH_2Cl). Ainsi pour l'échantillon dont le spectre est représenté sur la figure 3 on obtient pour n la valeur moyenne de 65.

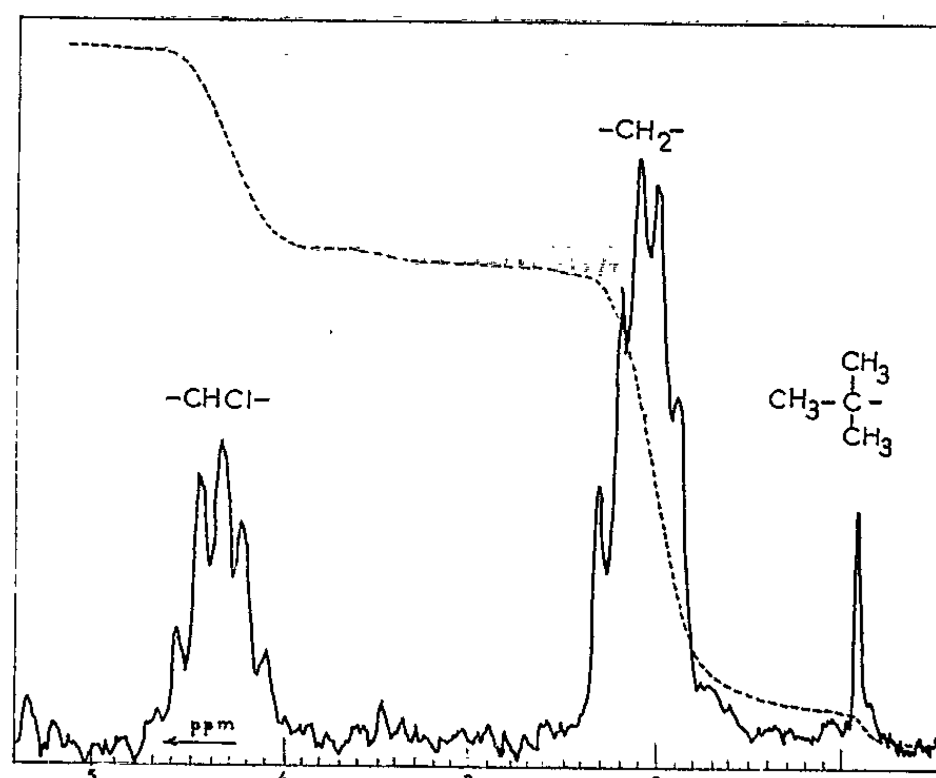


Fig. 3. — Spectre R. M. N. d'un PCV de DP_n 65
(Varian DP 60, haute résolution à 200°C, 56,4 MHz).

Enfin, il semble possible d'obtenir des renseignements sur les proportions d'enchaînements iso et syndiotactiques grâce à l'étude du multiplet des protons β du PCV, selon les méthodes proposées par Johnsen ([4]) et Tincher ([5]). La dissymétrie très accusée de ce multiplet (*fig.* 3) indique une teneur élevée en enchaînements syndiotactiques.

Des résultats plus complets relatifs à l'étude des structures des PCV obtenus par voie anionique seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) A. Guyot et Pham Quang Tho, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 165.
([2]) A. Guyot et Pham Quang Tho, *J. Polymer. Sc.*, part C, n° 4, 1964, p. 299.
([3]) L. Schmerling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1152.
([4]) U. Johnsen, *J. Polymer. Sc.*, 54, 1961, p. 6.
([5]) W. C. Tincher, *J. Polymer. Sc.*, 62, 1962, p. 148.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S., 30, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône*
et *Société PROGIL, Décines, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparations et propriétés morphologiques de poudres de protoxyde de cobalt.* Note (*) de MM. **Jean Amiel**, **Michel Figlarz** et Mlle **Geneviève Bugeac** présentée par M. Paul Pascal.

Six poudres d'oxyde CoO ont été préparées. L'étude de leurs propriétés morphologiques porte sur l'évaluation de la taille apparente moyenne des cristallites, sur la détermination de la surface spécifique des échantillons et sur l'examen de l'état de dispersion, de la forme et de l'arrangement des particules en agglomérat.

Parmi les nombreuses méthodes de préparation du protoxyde de cobalt [1] nous en avons retenu quelques-unes qui conduisent à CoO exempt d'autres oxydes. Six échantillons ont été préparés :

1° Par calcination, à 950°C dans un courant de gaz carbonique, de l'oxyde supérieur Co_3O_4. Cette méthode ancienne [2] conduit à un oxyde très bien cristallisé que nous noterons $CoO[Co_3O_4/950°C/CO_2]$.

2° Par dissociation du carbonate de cobalt bivalent à 350°C selon la méthode de Leblanc et Mobius [3]. La décomposition est effectuée sous vide primaire jusqu'à obtention d'une pression constante de l'ordre de 10^{-2}-10^{-3} mm de mercure. Refroidi sous vide l'oxyde est pyrophorique à l'air : il est nécessaire de le sortir et de le conserver sous atmosphère de CO_2. Par la suite, nous écrirons cet oxyde $CoO[CoCO_3/350°C/vide]$.

3° Par décomposition thermique en atmosphère d'hydrogène du nitrate de carbonatopentammine cobaltique (NCPC) suivant un procédé décrit par l'un d'entre nous [4]. Le complexe est chauffé sous atmosphère d'hydrogène à vitesse linéairement croissante, on trempe la réaction à 220°C afin d'éviter la réduction ultérieure de CoO. Soit $CoO[NCPC/220°C/H_2]$ cet oxyde.

4° Par dissociation de l'hydroxyde $Co(OH)_2$ [3] :

a. à 400°C sous vide primaire comme précédemment : $CoO[Co(OH)_2/400°C/vide]$;

b. à 400°C sous courant de CO_2 : $CoO[Co(OH)_2/400°C/CO_2]$;

c. à 250°C sous courant d'hydrogène. Cet oxyde $CoO[Co(OH)_2/250°C/H_2]$ également pyrophorique est conservé sous CO_2.

Dans tous les cas, nous avons vérifié par radiocristallographie, que les décompositions étaient complètes et qu'elles conduisaient au seul protoxyde CoO.

L'oxyde $CoO[Co_3O_4/950°C/CO_2]$ se différencie très nettement des autres par sa température de préparation élevée qui conduit à de gros grains; il nous servira de référence lors de l'étude radiocristallographique.

La mesure de la taille apparente moyenne des cristallites L est effectuée par étude de l'élargissement des raies de diffraction X. Ces mesures sont

réalisées au diffractomètre à compteur proportionnel avec les conditions opératoires suivantes : rayonnement monochromatisé du cobalt réglé sur K_{α_1}, montage par transmission, régime du tube X 45 kV et 13 mA, largeur de la fente d'analyse 0,75 mm, vitesse de balayage du compteur 1°/10 mn. On calcule la taille des cristallites par la méthode classique de Scherrer [5] après correction de l'élargissement instrumental et spectral lié au diffractomètre. Nous avons vérifié sur deux échantillons qu'à l'élargissement dû à la taille des cristallites ne se superposait pas un élargissement produit par d'éventuels distorsions ou défauts du réseau cristallin, en effectuant ces mesures sur diverses raies du diagramme. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Taille apparente moyenne des cristallites L (A°) mesurée à partir des raies			Surface spécifique S (m^2/g) mesurée à partir des isothermes d'adsorption d'argon à — 195°C.
	(111).	(200).	(220).	
$CoO[Co_3O_4/950°C/CO_2]$	Échantillon de référence			0,3
$CoO[NCPC/220°C/H_2]$	409	419	423	32
$CoO[CoCO_3/350°C/vide]$	118	123	125	220
$CoO[Co(OH)_2/400°C/CO_2]$ ...	–	220	–	68
$CoO[Co(OH)_2/400°/vide]$	–	160	–	83
$CoO[Co(OH)_2/250°C/H_2]$	–	135	–	425

Les surfaces spécifiques sont mesurées par adsorption d'argon à la température de l'azote liquide suivant la méthode classique de B. E. T. [6], en mettant en œuvre la méthode dynamique [7]. Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide ou sous courant d'hélium à des températures voisines des températures de préparation. Le tableau précédent indique les valeurs obtenues.

L'examen de ces premiers résultats appelle les remarques suivantes. La variation des surfaces spécifiques suit approximativement celle de la taille des cristallites. En supposant les grains sphériques et de diamètre L, on peut calculer un ordre de grandeur de la surface externe. Pour certains échantillons, la surface ainsi calculée est en bon accord avec la surface spécifique mesurée, compte tenu du fait que l'hypothèse est approximative et que même dans le cas de particules sphériques les surfaces ne sont pas lisses et qu'il serait nécessaire d'introduire un « facteur de rugosité ». Il est alors logique de considérer la surface interne comme négligeable (poudres de faible porosité). Pour les trois échantillons $CoO[NCPC/220°C/H_2]$, $[Co(OH)_2/400°C/CO_2]$ et $[Co(OH)_2/400°C/vide]$ les valeurs calculées et les surfaces mesurées ne diffèrent que par un facteur 1,5 (pour les autres ce facteur est de 3 et 6). On est tenté d'attribuer à ces poudres la texture suivante : particules sphériques peu poreuses dont le diamètre est égal à la taille des cristallites, ces grains primaires qui s'iden-

tifieraient aux cristallites ne sembleraient pas devoir s'agglomérer pour former des domaines secondaires plus ou moins complexes.

En fait, il est extrêmement hasardeux de décrire la structure fine des solides divisés à l'aide des deux seules méthodes décrites. Il faut associer à ces résultats les renseignements fournis par la microscopie électronique pour étudier les interactions entre les grains et décrire leur état d'agglomération.

L'examen des poudres au microscope électronique [8] a porté sur la structure fine primaire et l'état d'agglomération des particules élémentaires sans étude quantitative des dimensions et des surfaces mesurées par ailleurs.

Les échantillons sont préparés comme suit : on incorpore les poudres dans une mousse produite par addition à l'eau d'une faible quantité de mouillant et on fait éclater les bulles au voisinage d'une grille porte-objet. Les préparations sont alors examinées directement.

Dans tous les cas, l'examen des clichés montre des figures grossièrement assimilables à des cercles et l'évaluation de leur diamètre moyen corrobore les mesures radiocristallographiques. Par contre l'état de dispersion de ces particules élémentaires est très différent suivant les échantillons.

Les premiers sont formés de grains plus ou moins isolés. Ainsi l'oxyde CoO[NCPC/220°C/H_2] se présente sous forme de grains séparés dont la taille est de 400 à 500 Å (*fig.* 1). L'oxyde CoO[$CoCO_3$/350°C/vide] se trouve dans un état de division plus poussé, la taille des particules est de l'ordre d'une centaine d'angströms, les grains ne sont pas bien isolés et sans être soudés entre eux ils ont tendance à former des amas compacts (*fig.* 2).

Les échantillons préparés à partir de l'hydroxyde ont des caractères communs : ils se présentent sous forme d'assemblages hexagonaux réguliers de texture poreuse. La dimension des tablettes hexagonales varie entre quelques centaines et 2 000 Å environ. L'évaluation de l'épaisseur des tablettes hexagonales conduit aux mêmes ordres de grandeur que la taille des cristallites, ce qui semble indiquer que ces hexagones sont formés d'une couche monoparticulaire. La taille des portions de matière délimitées par les pores est variable avec les échantillons : les ordres de grandeur et leur progression sont identiques aux résultats obtenus au moyen des rayons X, parallèlement on observe la variation de la dimension des canaux (*fig.* 3 à 5). Il semble logique de définir ces régions délimitées par les pores comme des grains élémentaires qui seraient soudés entre eux. La texture spéciale de ces oxydes préparés à partir de $Co(OH)_2$ s'explique par l'influence prépondérante de la texture du sel d'origine [9]. L'examen de l'hydroxyde montre en effet (*fig.* 6) une texture tabulaire à contour hexagonal; lors de la déshydratation le contour est conservé mais il apparaît dans ces tablettes hexagonales des grains élémentaires de CoO soudés entre eux et limités par les canaux intergranulaires. Les travaux d'Iwase et coll. [9] laissent prévoir une orientation des particules élémentaires spécifique de l'hydroxyde de départ.



Fig. 1.

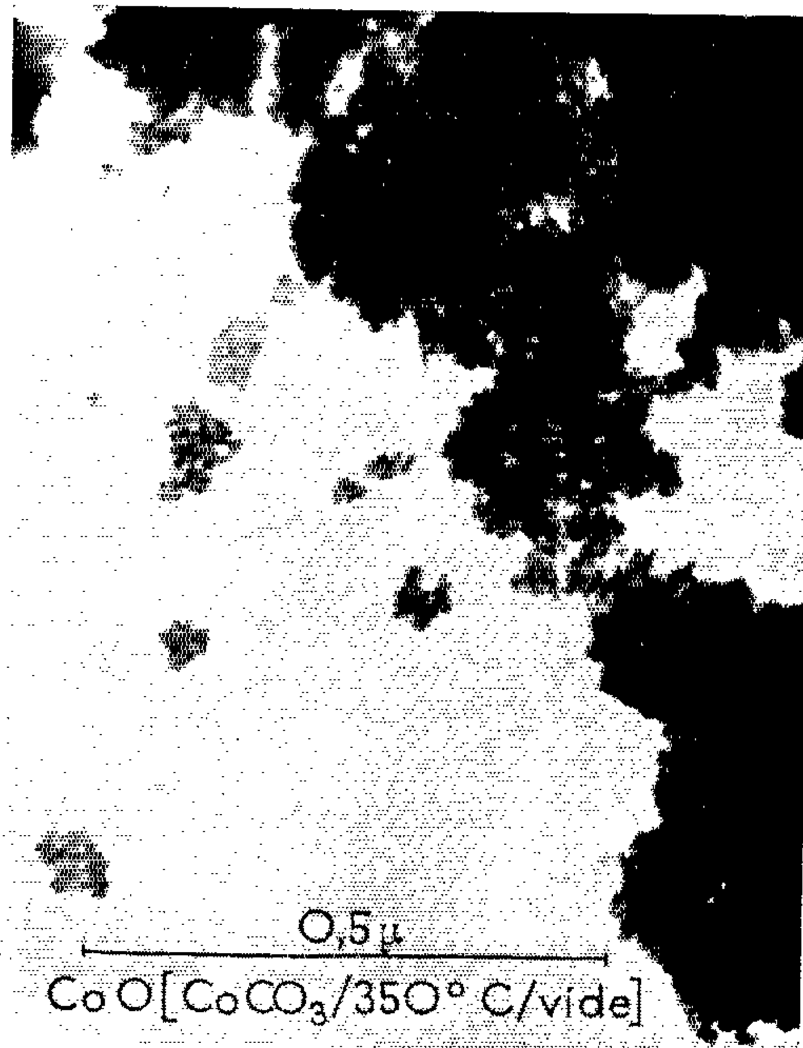


Fig. 2.

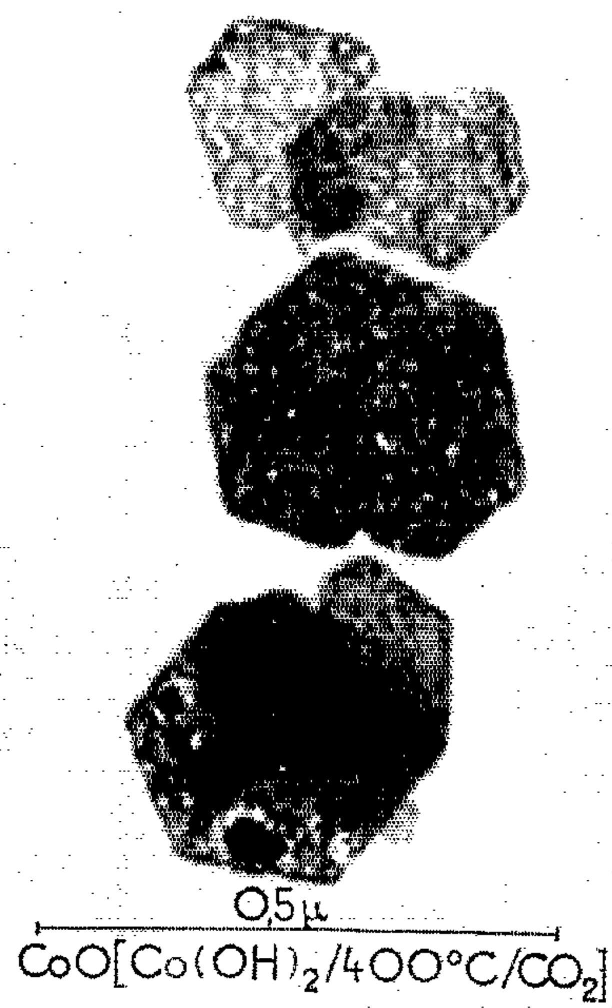


Fig. 3.

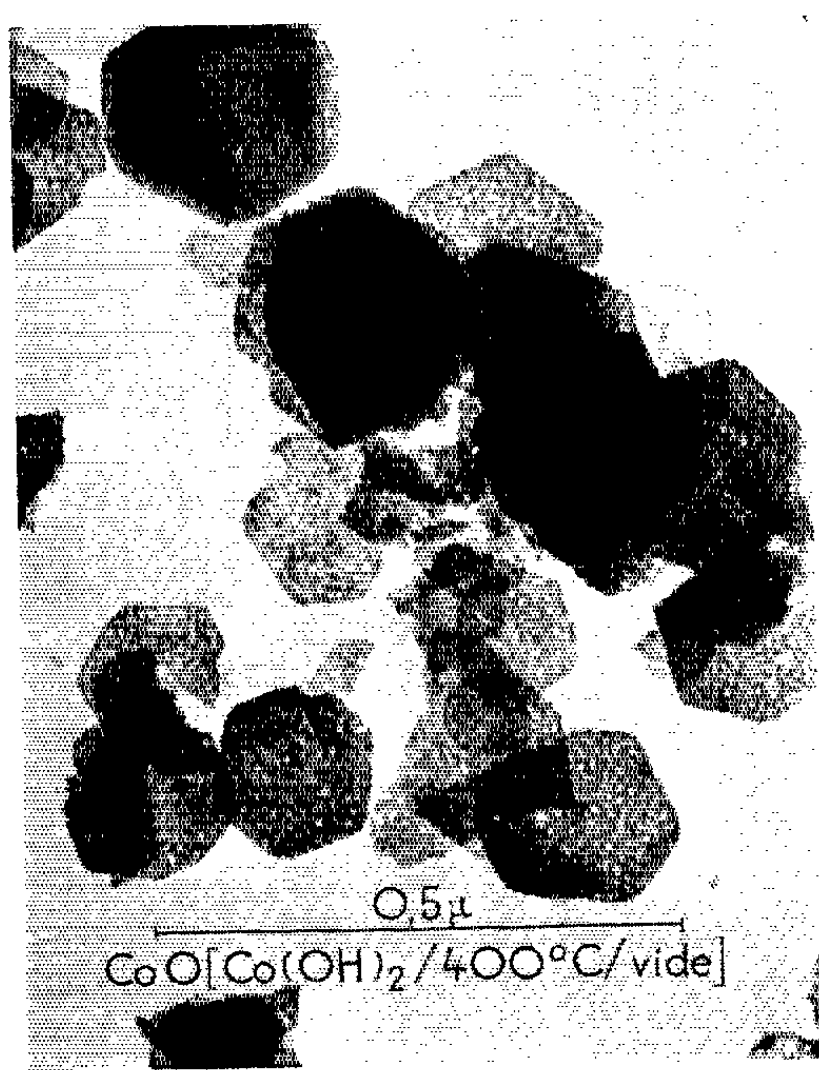


Fig. 4.



Fig. 5.

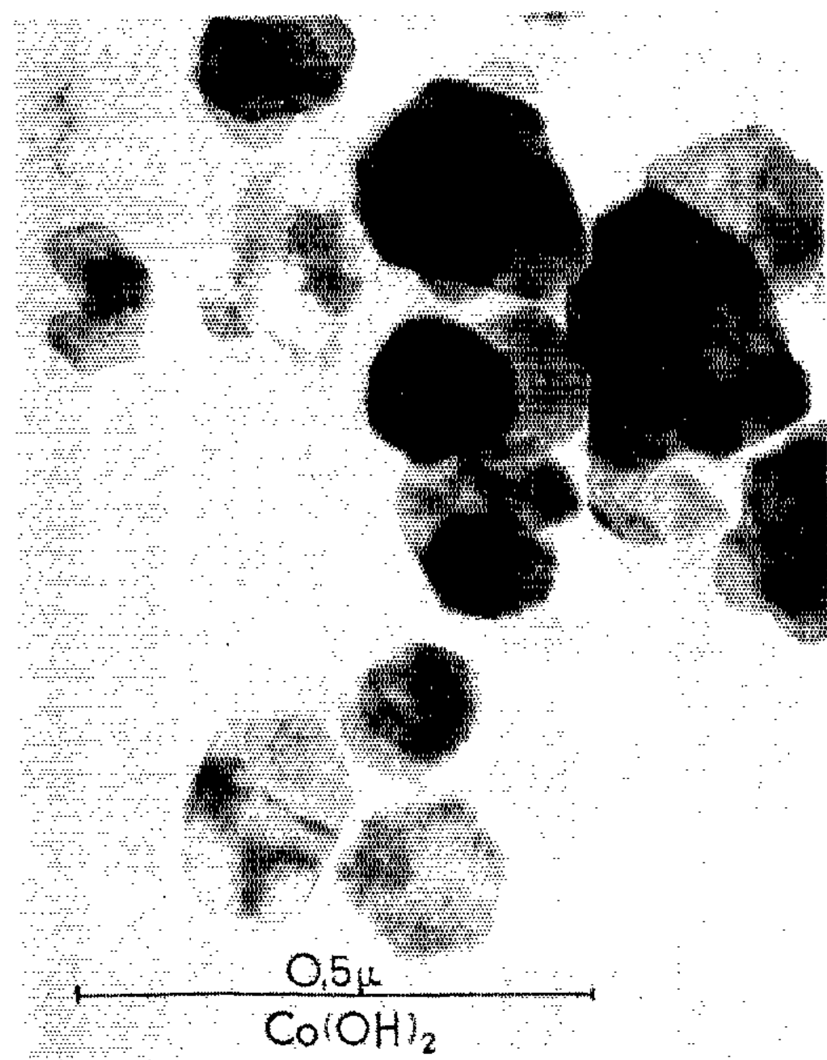


Fig. 6.

Nous terminerons en indiquant que ces premiers résultats s'insèrent dans le cadre de l'étude cinétique de la réduction de ces oxydes et de la filiation des caractères morphologiques des poudres réduites.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, XVII-2, Masson, Paris, 1963, p. 289.

(2) ZIMMERMANN, *Ann. Chem.*, 232, 1886, p. 324.

(3) LEBLANC et MOBIUS, *Z. Phys. Chem.*, 142, 1929, p. 151.

(4) M. FIGLARZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2040.

(5) P. SCHERRER, *Göttinger Nachrichten*, 2, 1918, p. 98.

(6) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.

(7) C. F. LEE et F. H. STROSS, *Div. Anal. Chem.* (135*th Nat. Amer. Chem. Soc. meeting*, 1959, Boston).

(8) Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.

(9) K. IWASE, T. TAKADA et T. HAYASHI, *Internat. Powder metal Conf.*, 1960, p. 173, Interscience Publ., New York, 1962.

(*Laboratoire de Chimie des Solides*
de la Faculté des Sciences de Paris.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude morphologique aux rayons X et au microscope électronique du pyrocarbone obtenu par craquage de gaz naturel à 900°C.* Note (*) de MM. **Max Pluchery**, **Pierre Germi** et **Claude Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

Le pyrocarbone obtenu à 900° est constitué par des amas de cristallites conservant une même orientation à l'intérieur de domaines d'une dizaine de microns, mais orientés au hasard dans l'ensemble du dépôt; les premières couches font exception en se développant parallèlement au support sur quelques centaines d'angströms. La structure du dépôt est fortement turbostratique, avec une distance réticulaire de 3,45 Å et une taille moyenne de cristallites de 20 Å.

Il existe en général une corrélation entre la structure cristallographique du pyrocarbone et ses propriétés mécaniques : celles-ci sont d'autant meilleures que l'organisation cristalline est moins parfaite et le matériau plus désorienté [1]. Or celles des pyrocarbones préparés à 900°C, bien qu'encore mal connues, semblent devoir être excellentes [2]. Nous nous sommes donc proposé d'étudier la structure d'un tel dépôt et plus particulièrement ses relations d'orientation avec le support.

1. *Étude du cœur du dépôt.* — Des micrographies électroniques sur la surface libre du dépôt (*fig.* 1), sur des coupes (*fig.* 2) et sur des surfaces de fracture (*fig.* 3) confirment l'hypothèse de la croissance en « cônes », déjà observée par micrographie optique sur des dépôts effectués à plus haute température [1] (*fig.* 4). Le dépôt est désorienté dans son ensemble mais conserve une orientation constante à l'intérieur de domaines de l'ordre de 2 à 10 μ [3].

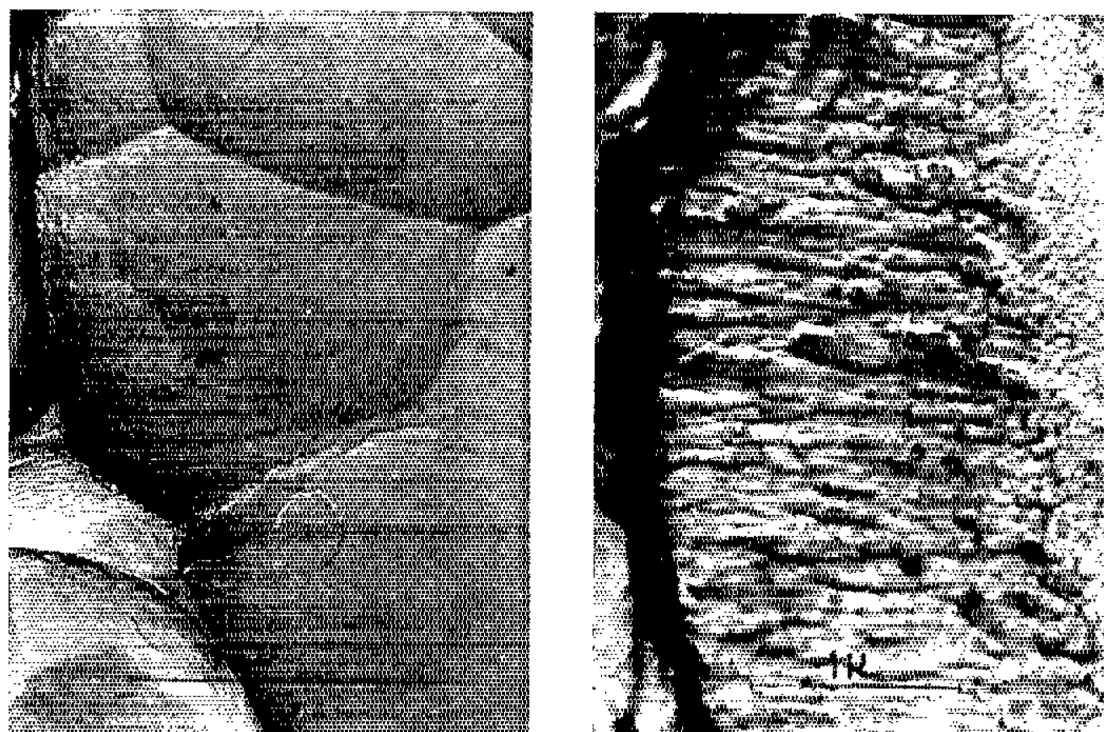


Fig. 1. — Surface libre de pyrocarbone. — Fig. 2. — Coupe du dépôt.

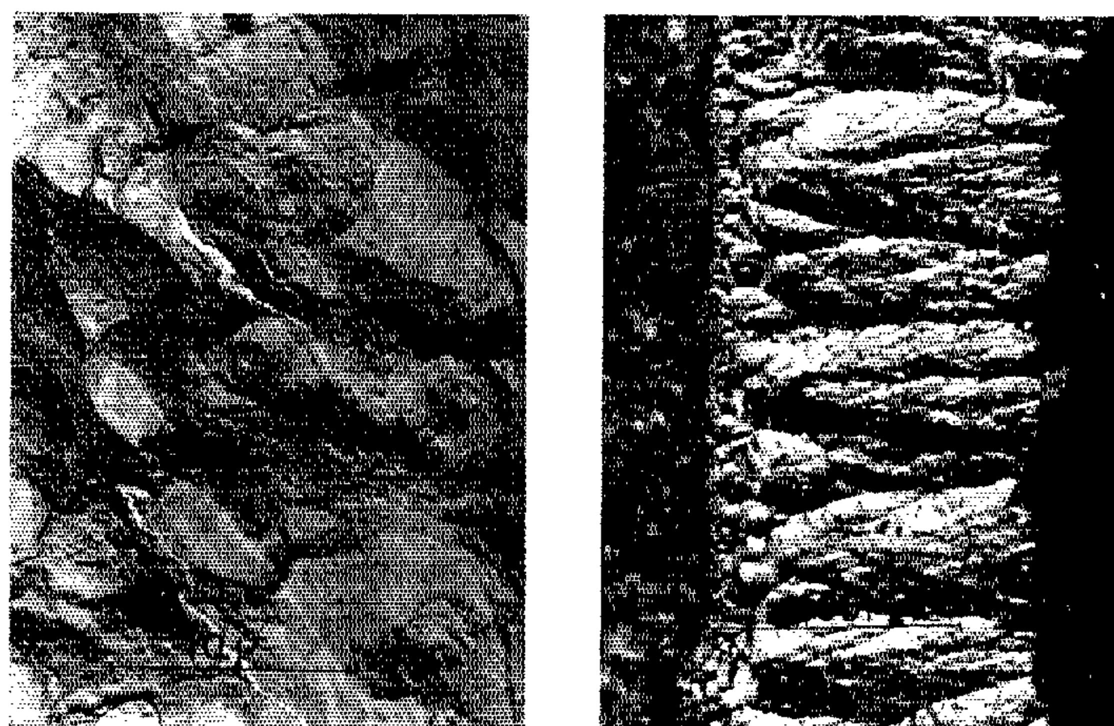


Fig. 3. — Surface de fracture. — Fig. 4. — Micrographie optique (lumière polarisée).

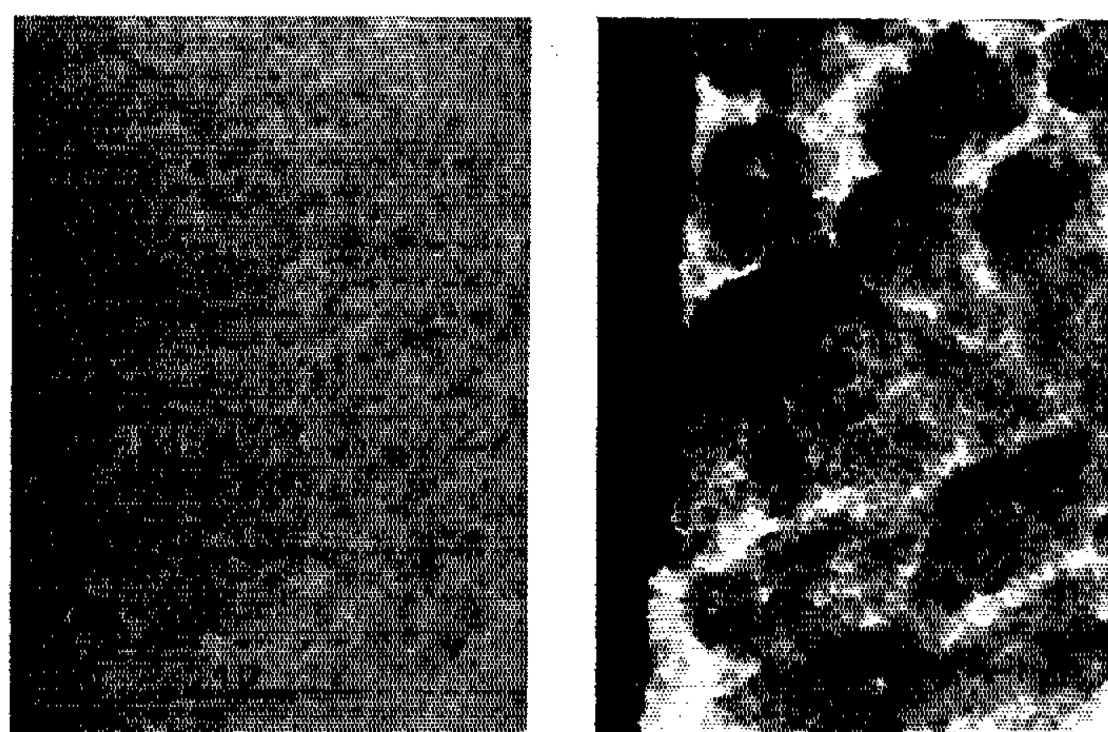


Fig. 5 et 6. — Micrographies électroniques par transmission de dépôts fins.

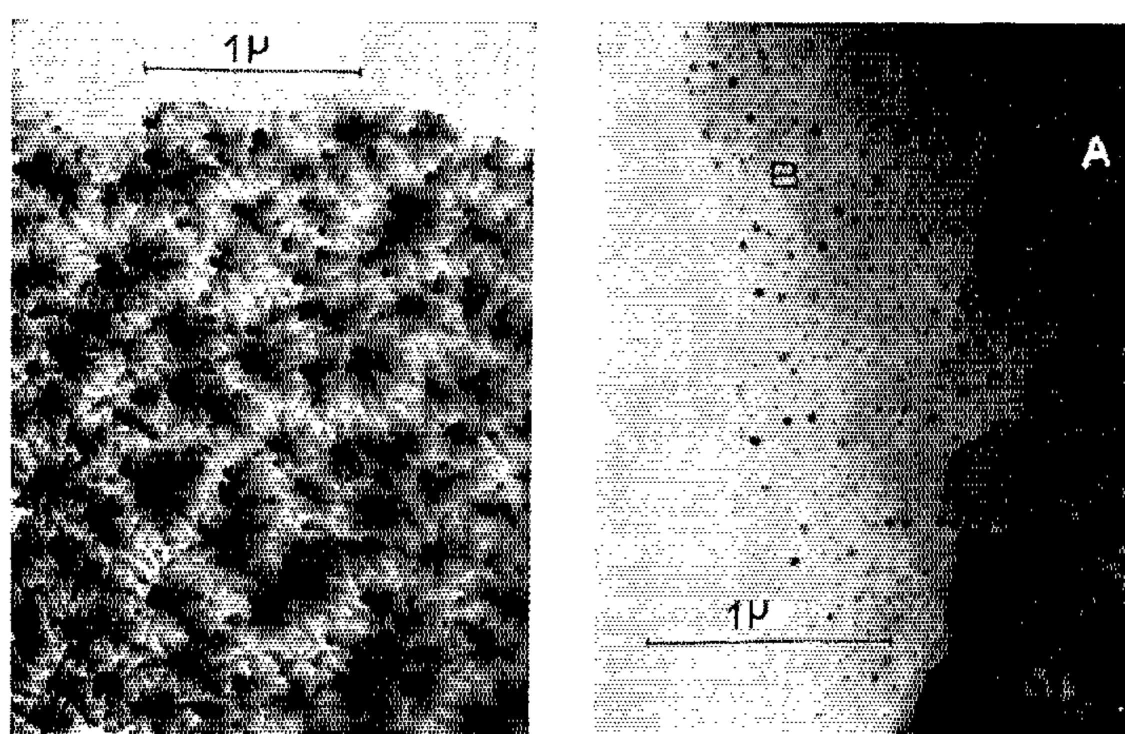


Fig. 7. et 8. — Micrographies par transmission d'un dépôt aminci par attaque ionique.

Les diagrammes de diffraction de rayons X, montrant une raie (00.2) presque symétrique et des « bandes » (10) et (11) bien marquées, mais dépourvues de modulations, permettent d'affirmer ([4]) que :

— le dépôt possède une structure déjà bien organisée, mais encore fortement turbostratique;

— les cristallites (domaines cohérents) ont des dimensions moyennes L_c de 15 à 20 Å (perpendiculairement aux couches) et L_a de 20 à 30 Å (parallèlement aux couches);

— la distance réticulaire $c/2$ est de 3,44 à 3,46 Å (ce qui correspond bien aux premiers stades d'organisation d'une structure turbostratique) ([5]);

— le dépôt possède un faible degré d'orientation préférentielle par rapport au support, d'autant plus faible d'ailleurs que l'échantillon est plus épais : pour les échantillons examinés (épaisseurs de 0,1 à 0,2 mm), le rapport des intensités diffractées par les plans parallèles et perpendiculaires au support n'excède pas 3, contrairement au cas des dépôts effectués à plus haute température [([1]), ([6])].

2. *Étude des premières couches et de la croissance du dépôt.* — Les micrographies électroniques par transmission sur des couches de 300 à 1000 Å (*fig.* 5 et 6) suggèrent que le dépôt croît à partir de germes d'une centaine d'angströms, et se développe en amas de l'ordre du micron. L'examen d'échantillons plus épais et de coupes montre que la taille des domaines conservant à l'intérieur d'un même grain une orientation grossièrement constante croît avec l'épaisseur du dépôt. L'intensité des bandes (10) et (11) dans les diagrammes de diffraction électronique confirme le parallélisme au support des premières particules, mais l'existence d'une raie (00.2) faible montre qu'une désorientation apparaît dès les premières centaines d'angströms.

L'observation d'un dépôt réduit à ses premières couches par attaque ionique confirme ce point de vue : on a pu montrer qu'une telle attaque désagrège préférentiellement les cristallites dont l'axe c est incliné par rapport au faisceau. Ceci explique l'aspect de la figure 7, qui représente le squelette constitué par les cristallites dont les plans graphitiques étaient perpendiculaires au faisceau d'ions.

La figure 8 comporte deux plages d'aspect différent: l'une d'elle (A) ressemble à la figure 7, l'autre (B) correspond à une région amincie (résultant d'un bombardement plus intense), d'épaisseur uniforme évaluée à 300 Å et parsemée de taches de 100 à 500 Å de diamètre. Nous proposons l'interprétation suivante : si l'on admet que les premières couches sont constituées par ces cristallites orientées parallèlement au support sur lesquelles s'édifient, à partir de germes des amas désorientés (visibles sur la figure 6), on s'explique fort bien qu'elles aient subsisté, même dans la région où l'attaque ionique a étée plus intense; les amas désorientés sont réduits à un squelette orienté ou à quelques germes, suivant l'inten-

sité de l'attaque. La diffraction électronique confirme l'absence de cristallites perpendiculaires au support.

Cette première couche d'orientation uniforme pourrait jouer un rôle important pour l'adhérence du dépôt; son existence permet par ailleurs d'expliquer pourquoi la morphologie du pyrocarbone ne dépend pas de la nature du support sur lequel il a été déposé.

(*) Séance du 28 octobre 1964.
(1) A. Auriol, Communication aux *Journées nationales du Carbone*, Colmar, 1963.
(2) P. L. Blum et L. Bochirol, Rapport C. E. A. n° R 2535, 1964.
(3) Les dimensions de ces domaines vont en croissant à mesure qu'on s'éloigne du support.
(4) B. E. Warren, *Proc. 2nd Confer. on Carbons*, Buffalo, 1956, p. 49.
(5) J. Maire et J. Mering, *Proc. 4 th Confer. on Carbons*, Buffalo, 1960, p. 345.
(6) O. J. Guentert, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 884.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble*,
B. P. 269, *Grenoble, Isère*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés acides et catalytiques des gels silice-alumine traités par des solutions chlorhydriques.* Note (*) de Mlle **Denise Barthomeuf**, transmise par M. Marcel Prettre.

Par attaque chlorhydrique d'un catalyseur silice-alumine, nous avons préparé une série de gels dont la teneur en alumine varie entre 13 et 0 %. L'activité craquante de ces masses de contact ne semble pas directement liée à la composition chimique mais à la force des sites acides qui doit être supérieure à celle correspondant à une solution d'acide sulfurique à 50 %.

Les propriétés physicochimiques des catalyseurs silice-alumine sont influencées par de nombreux facteurs. Entre autres, la composition chimique fait l'objet de recherches dont les plus récentes [(1) à (5)] concernent les variations de l'activité catalytique et des propriétés acides avec la teneur du solide en alumine. Pour des catalyseurs contenant de 0 à 20 % d'alumine, il y a augmentation de la force de l'acidité, du nombre de sites acides et de l'activité dans la réaction de dégradation du cumène [(1) à (7)].

La variation simultanée des acidités protoniques et non protoniques avec l'activité catalytique complique la recherche d'une relation simple entre l'acidité et l'activité. Aussi a-t-on cherché à empoisonner sélectivement un type de centres acides. Ainsi, la fixation d'ions sodium sur les sites protoniques permet de diminuer et même d'annuler l'activité dans la réaction de dégradation du cumène. Mais il est pratiquement impossible de neutraliser de la même façon les sites de Lewis car les bases qu'il faudrait utiliser ne sont pas stables aux températures où s'effectuent les essais catalytiques. L'acidité structurale étant reconnue comme liée à la présence des atomes d'aluminium, nous avons pensé faire varier ce facteur en éliminant progressivement l'alumine d'un catalyseur déterminé.

Pour cela, nous sommes partie d'un catalyseur industriel (Ketjen) à 12,9 % d'alumine que nous avons soumis à des attaques chlorhydriques plus ou moins poussées, afin de dissoudre tout ou partie de l'alumine. Après ces traitements, suivis d'un abondant lavage, les solides obtenus sont analysés. Une méthode par radioactivation a permis de montrer que la teneur maximale en chlore des gels traités ne dépassait pas 0,01 méquiv/g.

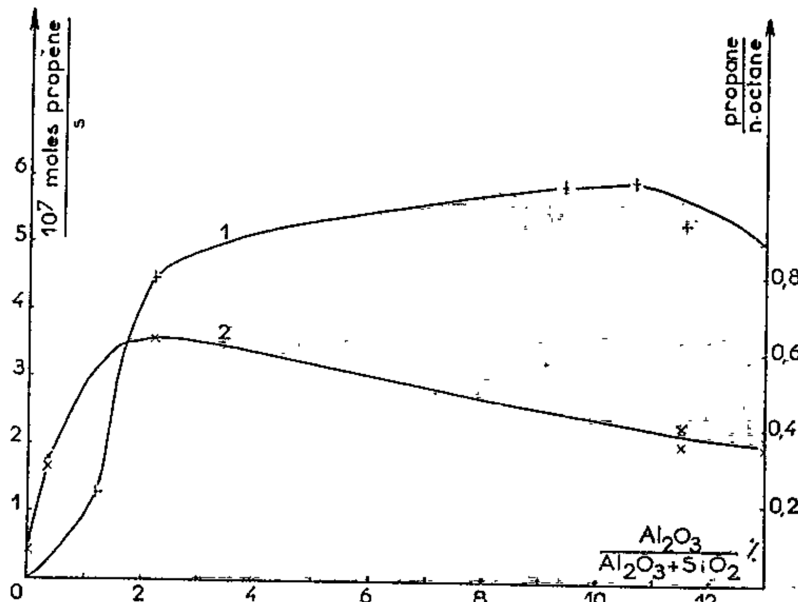
Après un chauffage de 24 h à 450°C sous courant d'air sec, nous avons mesuré d'une part l'acidité de nos échantillons par la méthode classique d'échange déjà décrite (8), et d'autre part la force des sites acides par dosage à la *n*-butylamine en solution non aqueuse selon la méthode de Hammett, c'est-à-dire en présence d'indicateurs d'adsorption de différents pK, qui réagissent à la fois sur les sites protoniques et les sites de Lewis [(9), (10)]. Nous avons fait les mêmes essais avec des indicateurs arylméthanols qui ne s'adsorberaient, eux, que sur les sites de Brönsted (10). Le tableau I résume les résultats obtenus sur une série de gels récemment

préparés. Ils confirment les résultats partiels que nous avions précédemment observés sur une autre série ([8]).

Teneur en Al_2O_3 (%).	Acidité (méquiv/g) dosée par échange.	Force acide (% H_2SO_4). Indicateurs de Hammett. 3.10⁻⁴.	48.	72.	90.	Arylméthanols. 50.	77.
		Acidité (méquiv/g) dosée par la *n*-butylamine, en fonction de l'indicateur utilisé.					
12,9	0,8	0,57	0,50	0,48	0,39	0,50	0,40
11,5	–	0,55	0,50	0,50	0,50	0,54	0,50
10,6	0,65	0,56	0,46	0,46	0,30	0,54	0,30
9,3	0,65	0,48	0,40	0,40	0,30	0,45	0,32
2,2	0,26	0,35	0,26	0,14	0	0,31	0
1,2	0,24	0,29	0,16	0,16	0	0,27	0
0,35	0,24	–	–	–	–	–	–
0	0,08	0,02	0	0	0	0	0

L'examen de ces résultats montre une variation similaire de l'acidité, qu'elle soit mesurée à l'aide d'indicateurs de Hammett ou d'arylméthanols. Quelle que soit la force de l'acide, il y a décroissance du nombre de centres au fur et à mesure qu'on élimine l'alumine. La décroissance est plus rapide pour les sites acides les plus forts et un solide ne contenant que 2,2 % d'alumine ne possède plus de sites acides de force supérieure à une solution sulfurique à 72 %. Par contre lorsque le solide contient moins de 2,2 % d'alumine le nombre des sites acides de force plus faible diminue plus rapidement.

L'activité catalytique des solides est reportée sur la figure 1 en fonction de leur teneur en alumine. Elle a été mesurée d'une part dans la réaction de dégradation du cumène à 410° (courbe 1) par la quantité de propène formée en une seconde ([11]) et d'autre part dans la réaction de craquage du *n*-octane à 520° (courbe 2).



On voit que les propriétés craquantes des catalyseurs n'apparaissent pas liées directement à leur composition chimique. En effet, alors qu'on trouve généralement [([2]), ([5]), ([6]), ([7])] une proportionnalité entre l'activité

catalytique et la quantité d'alumine incorporée au gel de silice par imprégnation ou coprécipitation, il semble que cette relation ne soit pas réversible et que la teneur en alumine ne soit pas un facteur prépondérant régissant l'activité des solides ayant subi une attaque chlorhydrique. Nous pensons pouvoir écarter dans ce cas, l'hypothèse d'une activation par l'acide chlorhydrique comme cela avait été constaté [([12]), ([13])]. La faible teneur en chlore (inférieure à 0,01 méqu v/g) ne semble pas en effet pouvoir être rendue responsable des propriétés observées.

L'élimination progressive des sites de Lewis par l'attaque acide, ne modifie guère l'activité catalytique dans les réactions de craquage du cumène et du *n*-octane, tout au moins tant que le solide conserve des sites acides forts, de force égale à celle d'une solution d'acide sulfurique à 50 % (mesurée à l'aide d'arylméthanols).

Lorsque la force acide s'abaisse au-dessous de cette valeur le craquage du cumène et du *n*-octane diminue. Ainsi la présence d'une surface fortement acide est nécessaire à la catalyse des réactions étudiées.

Il est important de souligner qu'un gel à 2,2 % d'alumine obtenu par attaque chlorhydrique est beaucoup plus actif qu'un catalyseur de même composition chimique préparé selon les méthodes habituelles. Cela tend à montrer que la composition chimique initiale est responsable de la formation d'une certaine structure qui confère au gel ses propriétés superficielles. Cette structure se développe au fur et à mesure qu'augmente la quantité d'alumine, et se traduit par l'apparition d'une acidité de force croissante. Elle n'est probablement pas modifiée par l'attaque acide tant que le gel conserve une certaine teneur en alumine, bien que cette dernière, lorsqu'elle est celle d'un gel non traité, soit insuffisante pour donner au solide une activité catalytique comparable.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) I. D. CHAPMAN et M. L. HAIR, 3e *Cong. Int. Cat.*, Amsterdam, Comm. I-71, 1964.
(2) M. SATO, T. AONUMA et T. SHIBA, 3e *Cong. Int. Cat.*, Amsterdam, Comm. I-17, 1964.
(3) L. G. KARAKCHIEV, V. A. BARACHIEVSKI et V. E. KHOLMOGOROV, *Kin. i Kat.*, 5, no 4, 1964, p. 630.
(4) V. A. DZISKO, 3e *Cong. Int. Cat.*, Amsterdam, Comm. I-19, 1964.
(5) V. A. DZISKO, M. S. BORISSOVA et N. V. AKIMOVA, *Kin. i Kat.*, 5, 1964, p. 689.
(6) K. V. TOPCHIEVA et I. F. MOSKOVSKAIA, *Dokl. Akad. Nauk U. R. S. S.*, 123, 1959, p. 891-894.
(7) T. V. ANTIPINA et R. S. NORKINA, *Vestn. Moskov. Univ.*, 4, 1958, p. 197.
(8) D. BARTHOMEUF, *Thèse*, Lyon, 1963.
(9) K. V. TOPCHIEVA et E. N. ROSOLOVSKAIA, *Neftkhimia*, 2, 1962, p. 298.
(10) A. E. HIRSCHLER, *J. Cat.*, 5, 1963, p. 428.
(11) F. SATTONNAY, *Thèse*, Lyon, 1964.
(12) I. F. RADZEVENCHUK, *J. Obs. Khim. U. R. S. S.*, 29, 1959, p. 3580.
(13) K. V. TOPCHIEVA, A. M. RAMBAEVA et A. A. CPOJAKINA, *Vest. Moskov. Univ.*, 2, 1960, p. 10.

(*Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, et Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S., 30, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la texture du graphite en vue de son utilisation comme support de chromatographie de partage gaz-liquide.* Note (*) de MM. **Gérard Blandenet**, **William Jequier** et **Jacques Robin**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les supports solides de chromatographie gaz-liquide ne sont jamais totalement inertes et peuvent être considérés comme ayant dans une certaine mesure des propriétés adsorbantes. Mais encore faut-il distinguer à la suite de Kiselev ([1]) les solides capables d'interactions spécifiques avec les solutés et ceux qui ne le sont pas.

Les supports siliceux classiques non traités utilisés en chromatographie gaz-liquide se rattachent au type des adsorbants spécifiques. En effet ils retiennent de manière préférentielle les molécules contenant des liaisons π comme le benzène, ou contenant des atomes à densité électronique locale élevée comme l'oxygène des alcools ou l'azote des amines. Les difficultés expérimentales constatées pour l'analyse de ces composés en sont la conséquence directe.

On voit alors tout l'intérêt d'utiliser un matériau comme le graphite, qui se classe parmi les adsorbants non spécifiques. Jusqu'ici il semble que seul Brodasky ([2]) ait tenté de l'utiliser en chromatographie de partage sous forme de noir de carbone graphité. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier ses possibilités dans ce domaine en liaison avec ses propriétés texturales. Nos essais ont porté sur six échantillons fournis par les Sociétés Péchiney et Carbone Lorraine.

Nous avons déterminé le volume des pores de diamètre compris entre 0,06 et 30 μ au porosimètre à mercure Aminco-Winslow. Les résultats ramenés à l'élément de colonne sont au plus de l'ordre de 1 ml excepté pour les graphites PZ 54 (1,28 ml), PZ 47 (1,65 ml) et PZ 77 (2,36 ml). Ils sont donc plus faibles que ceux déterminés pour les supports siliceux classiques pour lesquels nous avions mesuré un volume de pores de l'ordre de 6 ml par élément de colonne ([3]).

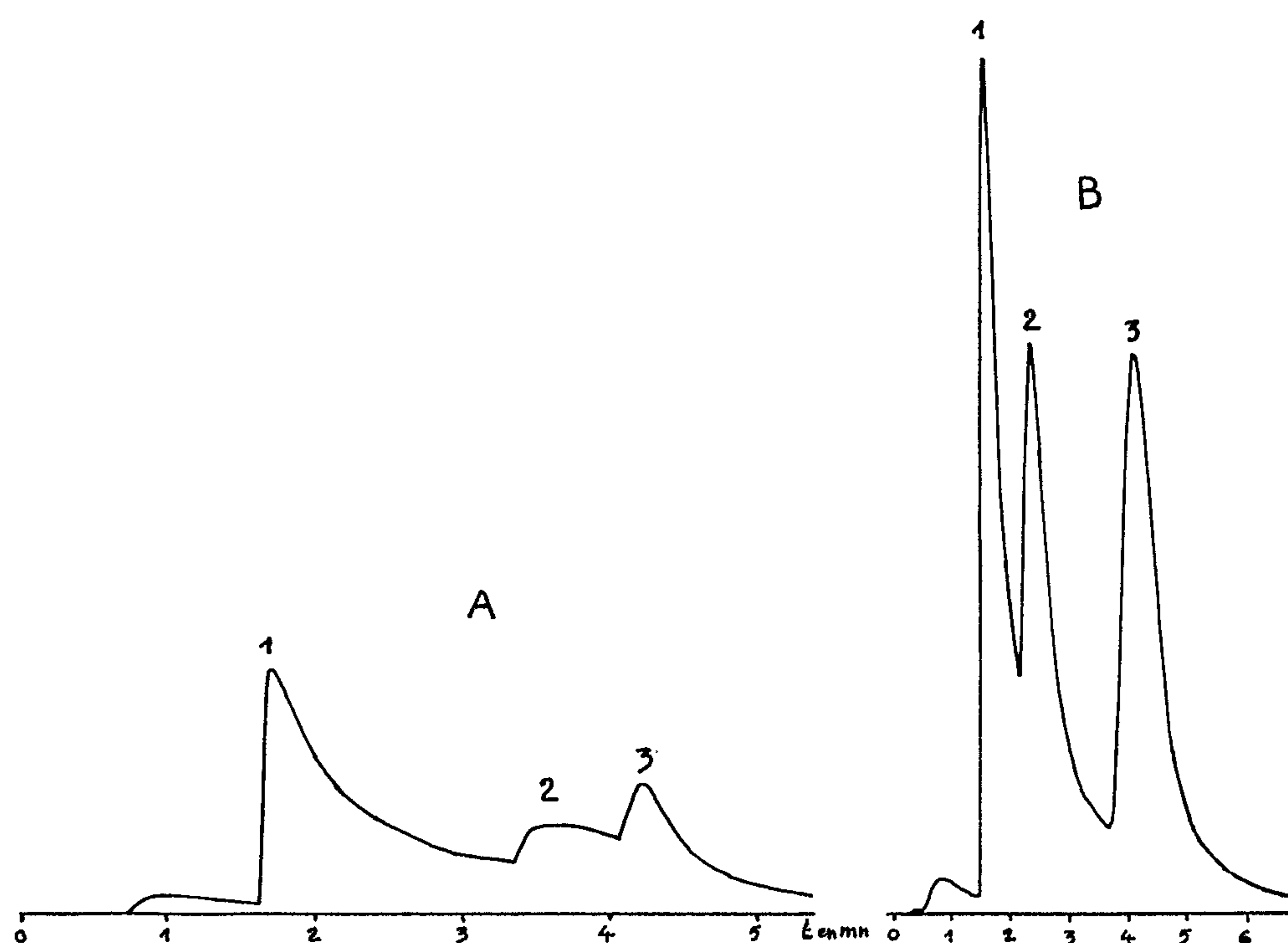
En raison de ces faibles volumes poreux qui rendent difficile l'imprégnation des supports, nous avons consacré l'essentiel de notre étude aux échantillons PZ 77, PZ 54 et PZ 47 pour lesquels nous avons pu atteindre un taux d'imprégnation de 4, 2 et 2 % respectivement.

Le diamètre moyen des pores est d'environ 2 μ pour l'échantillon PZ 77 et 0,4 μ pour l'échantillon PZ 47. Il est assez étalé entre 0,2 et 0,8 μ pour l'échantillon PZ 54.

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode B. E. T. au krypton. Les isothermes sont du type à marches, caractéristiques de ce genre de solide. Les résultats ramenés à l'élément de colonne sont de 15,6 m² pour l'échantillon PZ 77, 26,6 m² pour l'échantillon PZ 47 et 34,4 m² pour

l'échantillon PZ 54. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec les supports siliceux classiques ([3]).

Nous avons constitué des colonnes chromatographiques de 1 m de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur. La granulométrie des supports était comprise entre 0,250 et 0,315 mm. La phase stationnaire était le squalane et le gaz porteur l'hydrogène. Les essais ont porté comme par le passé ([3]) sur des mélanges d'hydrocarbures, d'alcools ou d'amines en opérant à l'aide d'un chromatographe U. C. 61 de la Société D. A. M.



Chromatogrammes du mélange d'amines :
diéthylamine ([1]), butylamine ([2]), triéthylamine ([3]);
quantité injectée : 1 µl; sensibilité : 10 mV.

A. Célite 545 imprégné à 18 % de squalane. Gaz porteur H_2 au débit de 3 l/h. Enregistrement : 30 mm/mn.

B. Graphite PZ 77 imprégné à 4 % de squalane. Gaz porteur H_2 au débit de 1,5 l/h. Enregistrement : 12 mm/mn.

Les efficacités des colonnes réalisées restent faibles même dans le cas où l'on s'efforce de travailler au débit de gaz porteur correspondant au minimum de la courbe de Van Deemter. En opérant sur l'hexane à la température de 62°C, nous avons déterminé une efficacité de 280 plateaux théoriques par mètre pour l'échantillon PZ 47 imprégné à 2 % de squalane et au débit de 0,8 l/h, et de 220 plateaux pour le support PZ 77 imprégné à 4 % et au débit de 1,5 l/h. Par contre, le produit PZ 54 présente une

surface par colonne trop élevée pour se comporter comme un bon support chromatographique.

L'analyse des produits tels que les amines et les alcools donne des résultats intéressants, les chromatogrammes étant de meilleure qualité que ceux obtenus sur supports siliceux non traités. On arrive ainsi à analyser de manière assez satisfaisante une quantité aussi faible que 1 μl d'un mélange de diéthylamine, triéthylamine et butylamine (*voir* figure) sur l'échantillon PZ 77.

Il semble donc que le graphite poreux puisse présenter un intérêt comme support de chromatographie gaz-liquide, dans la mesure où l'on pourra disposer de matériaux de texture adaptée.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) A. V. Kiselev, Communication au 5e *Symposium international de Chromatographie gazeuse*, Brighton, septembre 1964.

(2) T. F. Brodasky, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 1604.

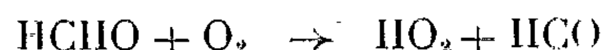
(3) G. Blandenet et J.-P. Robin, *J. Gas. Chromatog.*, 2, 1964, p. 225.

(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le caractère particulier de la ramification des chaînes au cours de la réaction de combustion de haute température du méthane.* Note (*) de Mmes **Anne-Thérèse Conze**, **Françoise Gaillard-Cusin**, MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

La continuité, exceptionnelle, observée à la limite d'explosion de haute température dans le cas des mélanges de méthane et d'air ou d'oxygène, entre la variation des retards à l'apparition des flammes dites à longs retards et celle des périodes d'induction des flammes d'explosion normale implique un processus de ramification supplémentaire dans la réaction considérée.

En regard de l'évolution dite autoaccélérée des réactions d'oxydation à haute température de la plupart des combustibles hydrocarbonés, la combustion du méthane [(1) à (5)] manifeste une évolution particulière caractérisée par la constance de la vitesse au cours de la majeure partie de la réaction lente (5). Cette constance est corrélative à celle de la concentration du formaldéhyde produit au cours de la combustion. Le mécanisme réactionnel habituellement invoqué (6) semble rendre compte de ces faits en attribuant à l'oxydation du formaldéhyde, produit intermédiaire de la réaction, l'origine de la ramification « dégénérée » des chaînes selon l'acte réactionnel



$$HCHO + O_2 \rightarrow HO_2 + HCO$$

conduisant à la génération simultanée de deux centres actifs.

On peut cependant observer que la ramification effective des chaînes réactionnelles n'apparaît pas confirmée par deux faits expérimentaux. En premier lieu, si la constance de la concentration en formaldéhyde, composé à l'origine de la ramification, est compatible avec l'existence de ce processus même, la vitesse d'accumulation des produits finals n'apparaît pas refléter l'accélération attendue de la réaction.

En second lieu, le processus explosif de la combustion du méthane, qu'on observe pour les conditions expérimentales de pression et température qui définissent le domaine d'explosion de haute température, n'apparaît pas être lié au mécanisme de ramification que nous avons défini précédemment et qui devrait lui donner naissance.

En effet, il a été observé (7), et nous avons observé nous-mêmes au cours de l'étude du phénomène des flammes à longs retards que présente la combustion du méthane (8), au voisinage de la limite d'explosion de haute température, que la variation des retards à l'apparition de la flamme à long retard présentait une continuité parfaite avec celle des périodes d'induction des flammes d'explosion normale de ce combustible (*fig.* 1).

Le caractère même d'explosion différée constituant le phénomène des flammes à longs retards qui est, rappelons-le (9) un phénomène de *fin de réaction*, implique ce *même caractère* pour le phénomène explosif. De ce

fait, le processus dit de ramification qu'on observe expérimentalement sur la partie CD d'un enregistrement type de l'évolution de la réaction au cours du temps (*fig.* 2) n'apparaît pas devoir définir une valeur critique

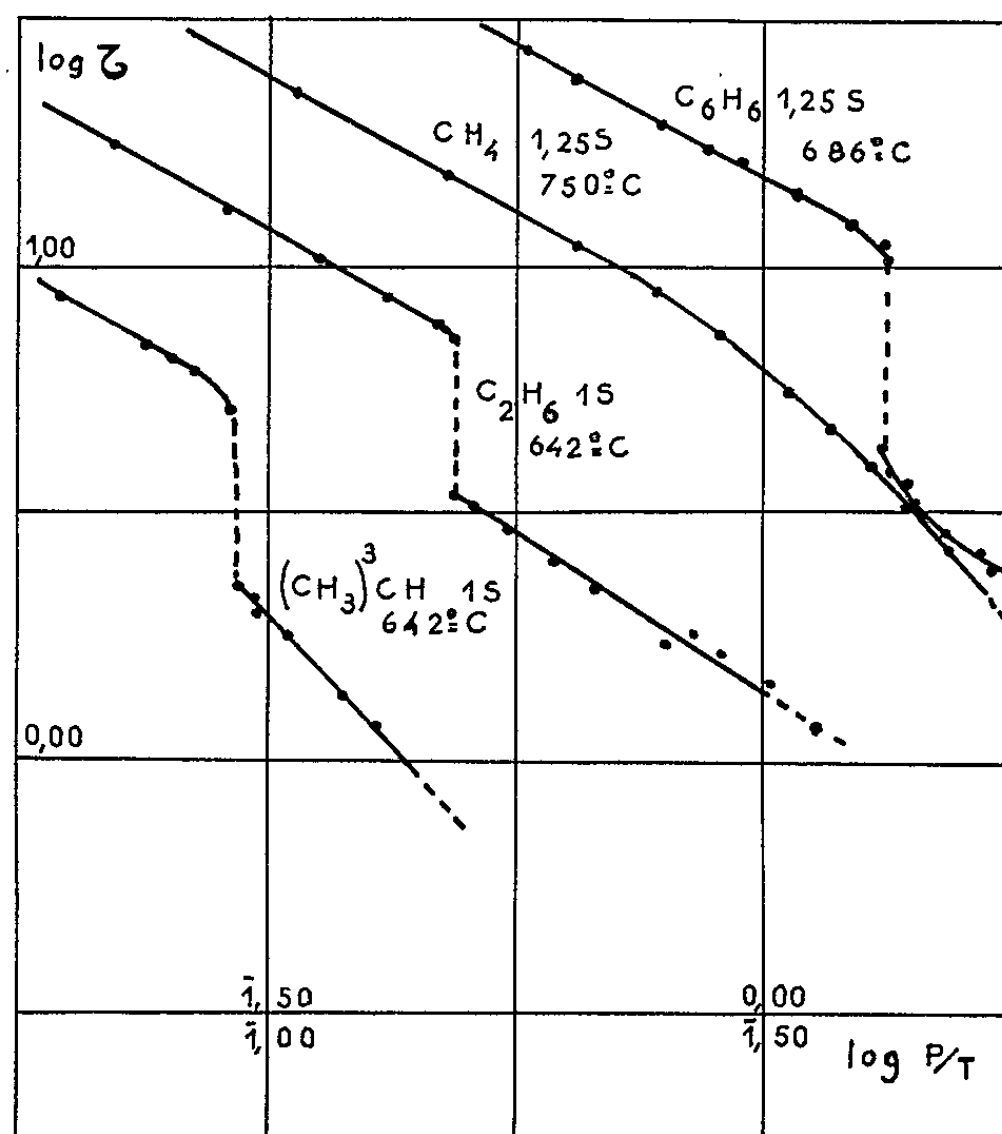


Fig. 1.

de la vitesse de réaction à laquelle devrait correspondre le phénomène explosif F' ainsi qu'on l'observe généralement pour des systèmes réactionnels analogues ([10]). La réaction explosive normale qui se produit en

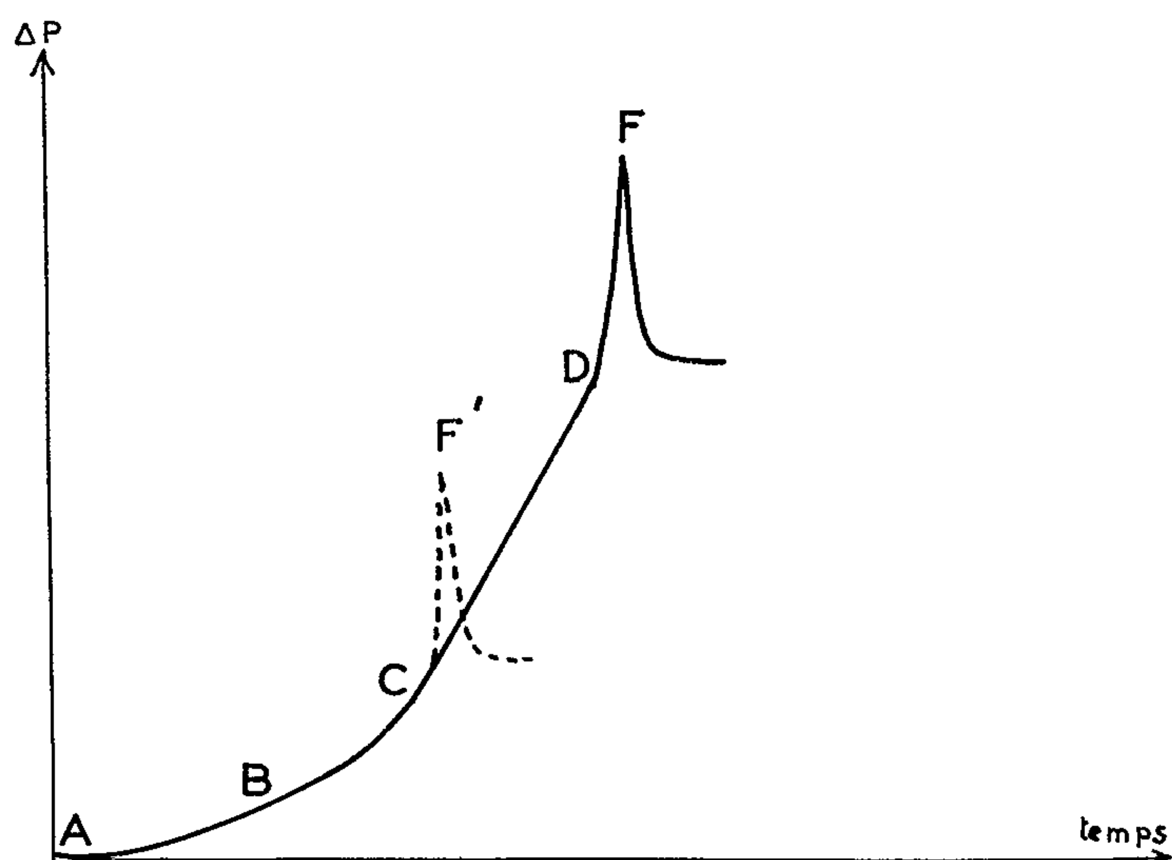


Fig. 2.

réalité en F doit en conséquence procéder d'un mécanisme de ramification des chaînes réactionnelles distinct de celui jusqu'à présent admis.

La présence et l'accumulation au sein du mélange gazeux réactionnel, du peroxyde d'hydrogène ([11]) produit au cours de la réaction d'oxydation, et en particulier de celle du formaldéhyde nous permet de lui attribuer le rôle de composé critique responsable de l'explosion normale. Un rôle analogue ([12]) a été attribué à la combustion de l'oxyde de carbone, produit final de la réaction; mais aux raisons déjà invoquées ([13]) pour ne pas adopter ce point de vue on peut ajouter celles provenant du pouvoir inhibiteur marqué du méthane sur la combustion de l'oxyde de carbone [([14]), ([15])].

Il apparaît ainsi que l'explosion normale de haute température présentée par la combustion du méthane procède d'un *processus de ramification secondaire* dû à la décomposition du peroxyde d'hydrogène produit au cours de la période dite « ramifiée » de la réaction, dont l'accumulation, variable en fonction des conditions expérimentales, conduit à une concentration pseudo-stationnaire critique *vers la fin* de cette période d'évolution ([6]).

L'exploitation de cette proposition ([16]) semble bien rendre compte de l'ensemble des faits expérimentaux tant en ce qui concerne l'évolution lente de la réaction que celle de son processus explosif particulier.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) W. Bone et J. Gardner, *Proc. Roy. Soc.*, A, 134, 1932, p. 578.
([2]) R. Fort et C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, A, 129, 1930, p. 284.
([3]) R. Norrish et S. Foord, *Proc. Roy. Soc.*, A, 157, 1936, p. 503.
([4]) R. Mari, M. Letort, M. Dzierzynski et M. Niclause, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 596.
([5]) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan, V. T. Il'in et A. B. Nalbandyan, *J. Chim. Phys.*, U. R. S. S., 31, 1957, p. 851 et 35, 1961, p. 1435-1442.
([6]) L. V. Karmilova et N. S. Enikolopyan, *J. Chim. Phys.*, U. R. S. S., 34, 1960, p. 990-994 et 1176-1185.
([7]) E. Fréling, *Thèse*, Paris, 1955.
([8]) H. James, *Rev. I. F. P.*, 13, n° 4, 1958, p. 338.
([9]) H. James, *Thèse* (*Rev. I. F. P.*, 12, n° 12, 1957 et 13, n° 1, 1958).
([10]) F. Gaillard-Cusin, *Thèse*, Paris, 1963.
([11]) A. Egerton, G. J. Minkoff et K. C. Salooja, *Proc. Roy. Soc.*, 235, 1956, p. 158; *Comb. and Flame*, 1, 1957, p. 25.
([12]) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan et A. B. Nalbandyan, *Russ. J. Phys. Chem.* (English Transl.), 34, 1960, p. 261.
([13]) H. C. Yao et C. H. Ruof, *Comb. and Flame*, 8, n° 3, 1964, p. 179.
([14]) M. Vanpée et G. Fally, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 61, 1952, p. 64.
([15]) H. James, *Rev. I. F. P.*, 13, n° 4, 1958, p. 338.
([16]) A. Conze, F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue V. Cousin, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Préparation de gros cristaux de plutonium α.* Note (*) de M. **Bernard Spriet**, transmise par M. Francis Perrin.

On décrit une méthode de préparation de gros cristaux de plutonium α par changement de phase β → α sous pression hydrostatique; un traitement à 450°C sous 35 kilobars (kb) suivi d'un refroidissement lent sous pression conduit à la formation de grains dont la taille est voisine du millimètre.

Dans le cas de l'uranium, différentes méthodes sont susceptibles de produire de gros cristaux, que ce soit par changement de phase β → α [(1), (2), (3)], par écrouissage critique (4), ou en utilisant le phénomène de grossissement discontinu en présence d'une phase dispersée (5); malheureusement la faible température de transition α → β du plutonium (112°C) rend inutilisables tous ces procédés. Deux voies s'ouvrent alors pour atteindre cet objectif : soit élaborer la plutonium directement en phase α, soit déplacer la température de transformation α → β.

A l'exemple de l'étain (6), la formation de gros cristaux peut se faire à partir d'un amalgame liquide en phase α, en jouant sur les variations de solubilité du métal avec la température; mais le problème est de trouver la nature de cet amalgame. Il n'a été possible jusqu'ici d'obtenir des grains

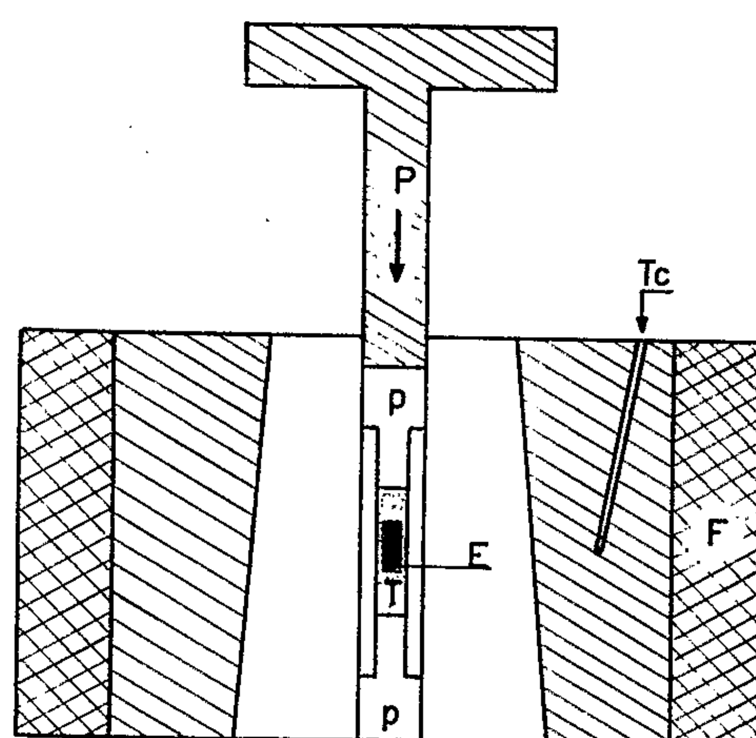


Fig. 1. — Schéma de la chambre de compression.

de dimensions importantes qu'à partir d'un alliage plutonium-neptunium ([7]); la température de transformation $\alpha \to \beta$ s'élève alors jusqu'à 280°C dans le domaine du diagramme de phase le plus favorable, ce qui limite quand même la taille des grains (de l'ordre de 0,02 mm).

La récente publication du diagramme de phase du plutonium en fonction de la pression ([8]) a apporté une solution simple à cette question. Une augmentation de pression décale très fortement vers les hautes températures la transition $\alpha \to \beta$ (400°C pour 35 kb). On a donc profité de cette caractéristique pour préparer de gros cristaux de plutonium pur par changement de phase $\beta \to \alpha$ sous pression hydrostatique.

Ag.........	2	Fe.........	25	P..........	<100
Al.........	≤ 10	K..........	<50	Pb.........	<2
B..........	$<0,1$	Li.........	<1	Si.........	4
Be.........	<5	Mg.........	<50	Sn.........	<5
Ca.........	<10	Mn.........	<2	Ti.........	<50
Cd.........	<1	Na.........	<50	Zn.........	<1
Cr.........	12	Ni.........	50	Zr.........	<50
Cu.........	3				

Fig. 2. — Analyse spectrographique du plutonium utilisé (parties par million en poids).

L'appareil utilisé est une presse à filer (puissance maximale : 10 t), dont on a modifié le cœur de façon à atteindre de hautes pressions (la boîte à gants est sous atmosphère d'argon purifié). La figure 1 donne un aspect schématique de la chambre de compression (le talc a été choisi comme milieu transmetteur de la pression). Le principal défaut de ce montage

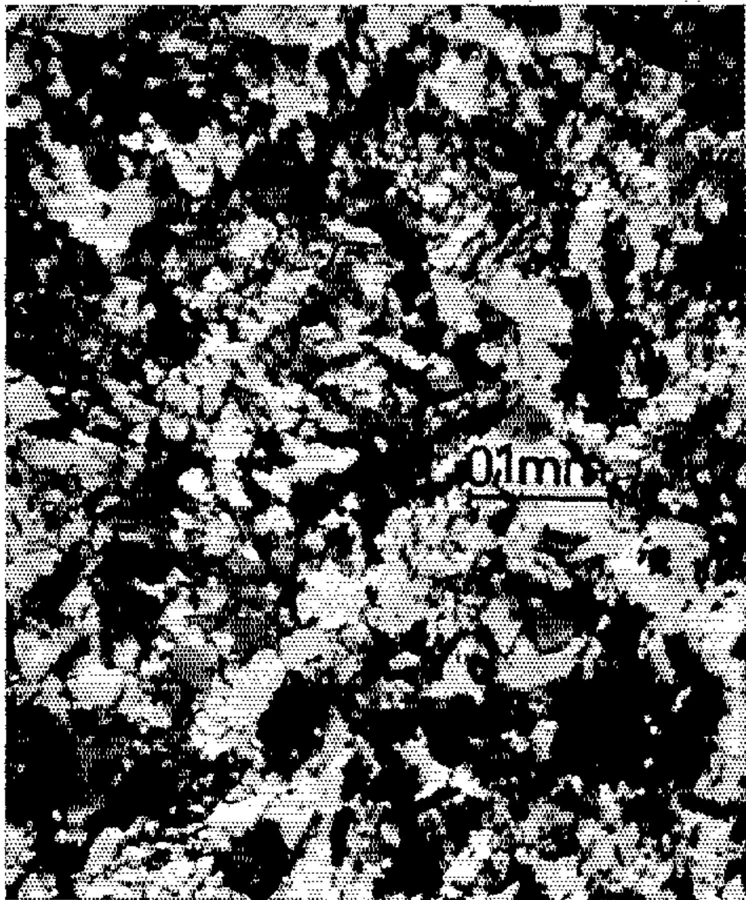


Fig. 3 *a*.

très simplifié est son système de chauffage par un four à résistance extérieur au cœur; il permet cependant de monter jusqu'à 40 kb et 500°C. Du plutonium purifié par fusion de zone a servi dans cette expérience, la teneur des principales impuretés est indiquée dans la figure 2. L'échan-



Fig. 3 *b*.



Fig. 3 *c*.

Fig. 3. — Aspect micrographique du plutonium pur suivant différents traitements thermiques.

(*a*) Brut de coulée (G × 140);

(*b*) Changement de phase lent $\beta \rightarrow \alpha$ (G × 140);

(*c*) Changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ sous pression hydrostatique (35 kbars) (G × 140).

tillon protégé par une feuille de tantale est chauffé jusqu'à 450°C, une pression de 35 kb est appliquée et la température est lentement abaissée (vitesse de refroidissement 10°C/mn) tout en maintenant la pression.

On obtient un échantillon dont les grains sont de taille assez variable, mais dont les plus gros atteignent le millimètre (*fig.* 3 *c*); il y a une légère contamination par l'azote présent dans l'argon. Comme la pression n'est pas parfaitement hydrostatique dans la chambre de compression, des effets de texture sont visibles sur la figure 4 [9].



Fig. 4. — Texture apparaissant sous une pression non hydrostatique (G × 140).

Une augmentation de la pression doit permettre certainement d'améliorer ces résultats déjà très encourageants. Une extrapolation un peu arbitraire du diagramme des pressions laisse espérer un passage direct du liquide en phase α vers 500°C et 60 kb; il n'est pas impensable alors d'obtenir des monocristaux de l'ordre du centimètre.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) P. LEHR, *Thèse*, Paris, 1957.
(2) P. LACOMBE et D. CALAIS, *2nd U. N. Geneva Conference*, P/1258.
(3) R. W. CAHN, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 176.
(4) J. MERCIER, D. CALAIS et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 110.
(5) E. S. FISHER, *Trans. A. I. M. E.*, 209, 1957, p. 882.
(6) A. W. EWALD et O. N. TUFTE, *J. Appl. Phys.*, 29, n° 7, 1958, p. 1007.
(7) A. F. BERNDT, *J. Mat. Nucl.*, 11, n° 3, 1964, p. 352.
(8) D. R. STEPHENS, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 1197.
(9) B. SPRIET, *J. Mat. Nucl.*, 12, n° 2, 1964, p. 159.

(*S. E. C. P. E. R., Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.*)

MÉTALLURGIE. — *Contribution à l'étude électrochimique de la corrosion par piqûres du magnésium.* Note (*) de MM. **Jean Blanchet** et **Henri Coriou**, présentée par M. Georges Chaudron.

Divers travaux ont déjà été consacrés à l'étude de la corrosion aqueuse du magnésium [(1), (2)], dont certains sont relatifs à son utilisation dans l'industrie nucléaire [(3), (4)].

Le diagramme potentiel -pH du système Mg-H_2O (5) montre que le magnésium présente, pour tout pH, une très forte affinité de réaction avec l'eau, mais qu'il peut se recouvrir d'hydroxyde plus ou moins protecteur pour des pH supérieurs à 11,5. Toutefois, dans ce domaine, lorsque certains anions spécifiquement actifs (ions chlorure en particulier) sont présents, on peut observer une attaque par piqûres.

Dans le but de préciser les conditions de stockage d'éléments combustibles gainés par du magnésium, on a appliqué les méthodes potentiocinétiques à la prédétermination de la corrosion par piqûres du magnésium. On a ainsi étudié l'influence d'additions croissantes d'ions Cl^-(10^{-3}, 2.10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2} ion g/l) dans des solutions désoxygénées de soude à pH 12 et à pH $\sim$ 13 ($t = 25$°C), les chlorures étant introduits sous forme de NaCl.

Le tableau ci-après donne l'analyse du magnésium étudié (teneurs exprimées en parties par million).

Fe.	Si.	Mn.	Al.	Ca.	Ni.	Cu.
700	500	200	100	25	15	15

Les échantillons ($\varnothing = 24$ mm), découpés dans des tôles de 1 mm d'épaisseur à l'état brut de laminage, ont été décapés dans une solution de diéthylèneglycol à 30 % d'acide nitrique. Pour le relevé des courbes potentiocinétiques on a utilisé la cellule d'électrolyse que nous avons précédemment mise au point (4). Cette cellule fait partie d'un circuit étanche permettant d'opérer sous atmosphère inerte, une pompe centrifuge assurant un débit de 60 l/h. Toutes les pièces, y compris la pompe, sont en téflon (ou en « plexiglass » pour la cellule). Les échantillons sont polarisés par rapport à une électrode de référence au calomel (6) au moyen d'un potentiostat électronique et l'on enregistre le courant d'électrolyse correspondant. On a choisi pour le balayage de la gamme des potentiels une vitesse de 100 mV/mn.

Les courbes de polarisation anodiques ainsi tracées montrent qu'à pH 12 (*fig.* 1) la longueur du palier de passivité obtenu dans la soude, exempte de traces de chlorure, diminue lorsque la concentration en chlorure de la solution augmente. D'autre part, à partir d'une certaine valeur du potentiel, le tracé de la branche anodique devient très irrégulier. Les indentations relevées sur les courbes correspondent à l'appa-

rition de piqûres à la surface de l'échantillon. La tension critique à laquelle l'intensité du courant augmente brusquement porte le nom de « tension de rupture » [(7), (8)]. A cette tension, le film de passivation cesse d'être protecteur en certains endroits de la surface.

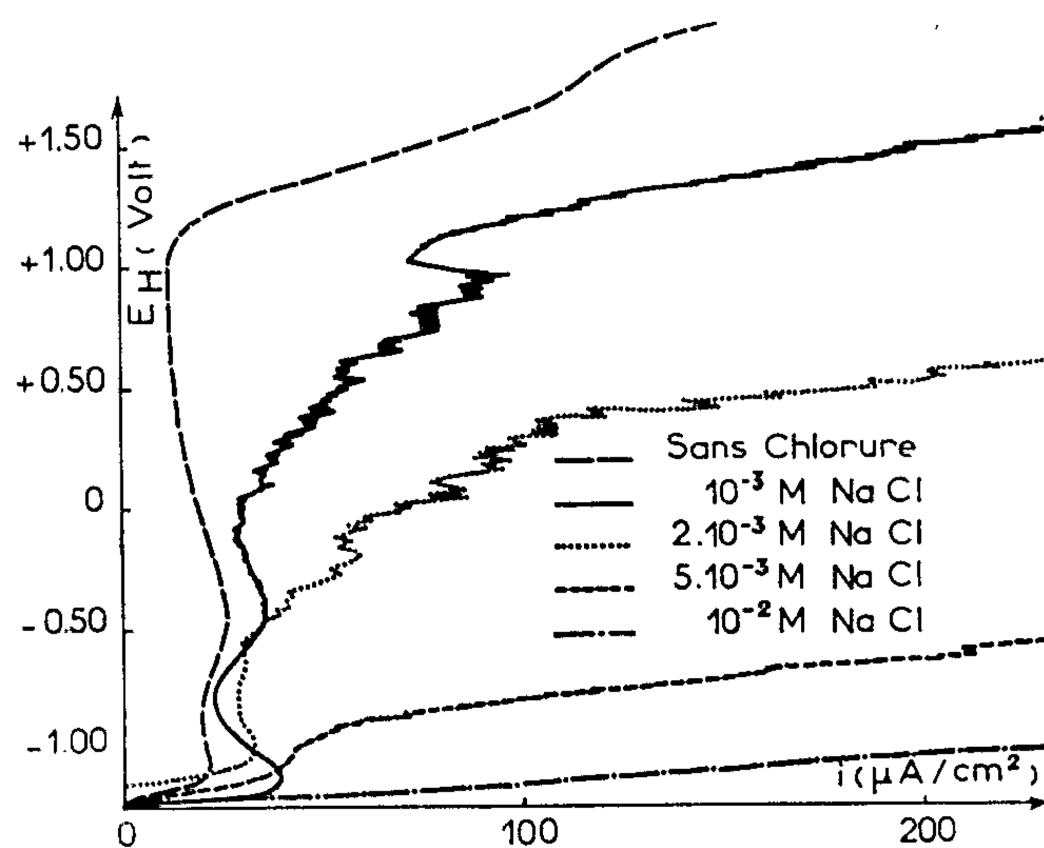


Fig. 1. — Milieu NaOH 0,01 N.

A pH ∼ 13 (*fig.* 2) toutes les courbes se trouvent pratiquement confondues avec celle obtenue en absence de chlorure, exception faite pour celle relevée dans une solution 10^{-2}M en NaCl. Lorsque la solution

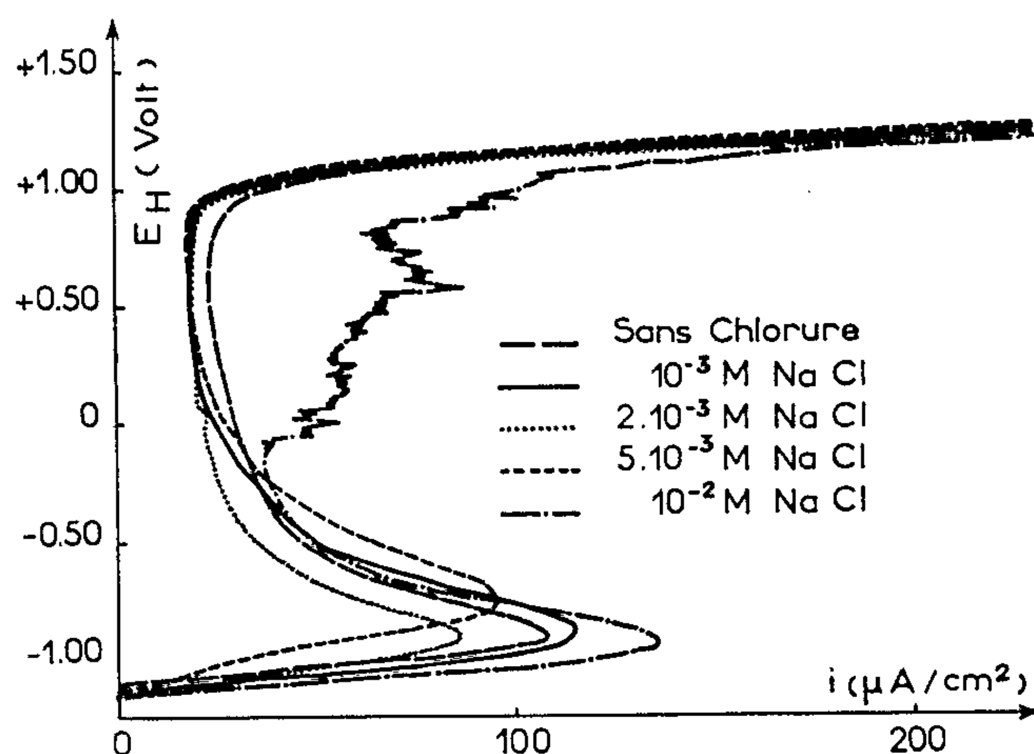


Fig. 2. — Milieu NaOH 0,1 N.

est saturée d'oxygène, les branches anodiques des courbes potentiocinétiques ne sont pratiquement pas modifiées.

De ces mesures électrochimiques on déduit qu'à pH 12, dès la concentration 10^{-3}M en NaCl, il existe un risque de corrosion localisée, tandis qu'à pH ∼ 13 une concentration cinq fois plus forte de NaCl doit

être sans effet. Ces déductions ont été en tous points confirmées par des essais classiques de corrosion dans les différentes solutions envisagées précédemment.

Au cours du stockage des éléments combustibles, le magnésium peut se trouver en contact avec du graphite ou de l'acier inoxydable, il

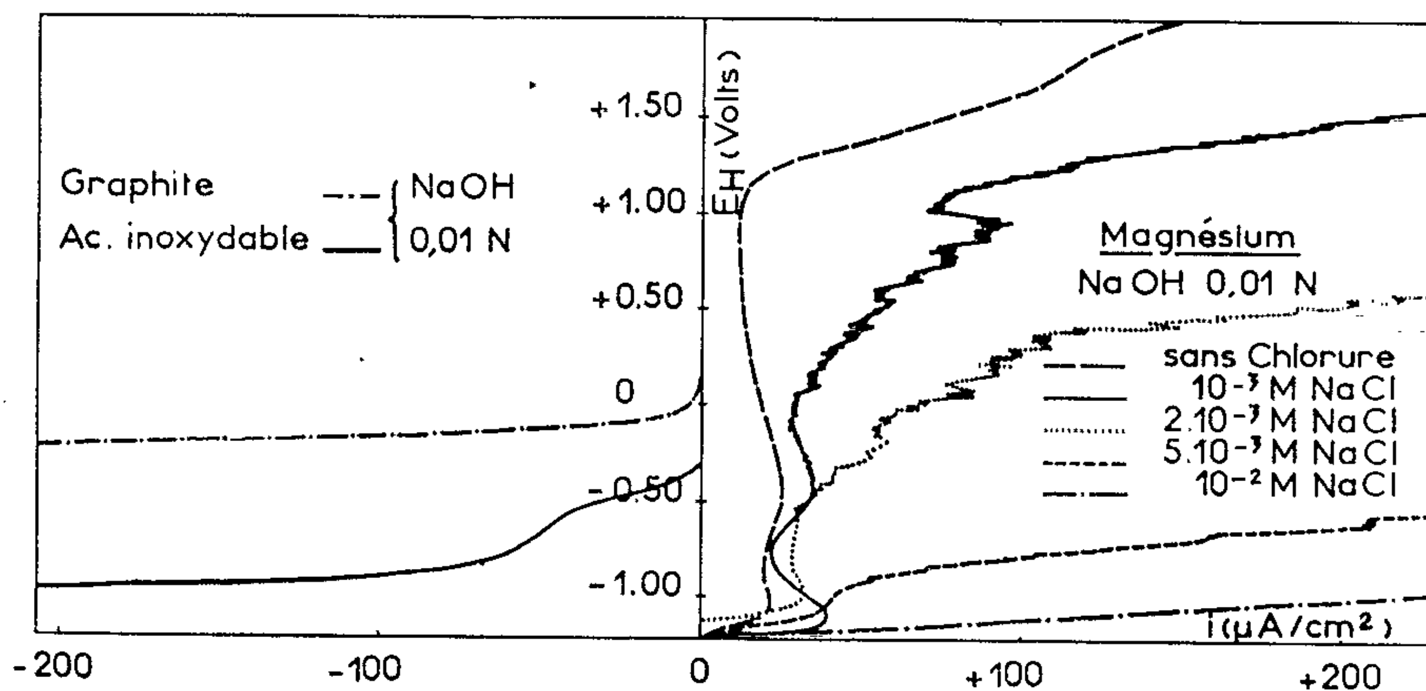


Fig. 3.

convenait donc d'étudier l'influence de ces couplages. Couplé avec un élément noble, le magnésium se comporte anodiquement; son potentiel est déplacé dans le sens positif comme il le serait à l'aide d'une source extérieure. Connaissant, dans un milieu donné, la courbe de polarisation anodique du magnésium et la courbe cathodique d'un élément noble, on peut en déduire dans quelle mesure le couplage augmentera le *danger de piqûres*.

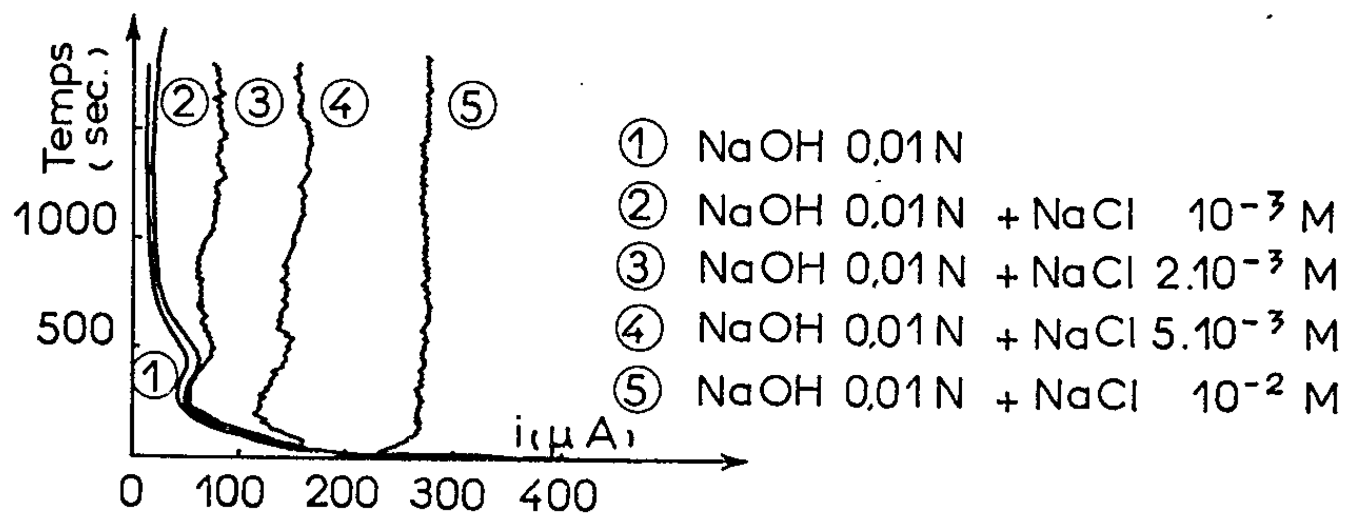


Fig. 4. — Couplage magnésium/acier inoxydable.

On a donc établi pour le graphite et l'acier inoxydable 18/10 les courbes potentiocinétiques cathodiques dans les mêmes conditions que les courbes relevées précédemment. Étant donné les positions relatives de ces différentes courbes (*fig.* 3) on peut prévoir que le graphite se révèlera nettement plus dangereux que l'acier inoxydable en ce qui concerne le couplage avec le magnésium dans les solutions chlorurées à pH 12; par contre, dans une solution de soude centinormale, exempte de chlorure, ces couplages devraient être sans action sur l'attaque par piqûres.

Pour vérifier ces déductions on a effectué des essais de couplage dans l'appareillage utilisé pour l'établissement des courbes de polarisation. Les deux éléments du couple, placés à chaque extrémité de la cellule cylindrique, étaient reliés extérieurement par une résistance de 20 Ω, aux bornes de laquelle on branchait un galvanomètre enregistreur; on suivait ainsi l'évolution du courant de corrosion en fonction du temps. Les courbes obtenues dans les différents milieux (*fig.* 4 et 5) et les essais classiques de corrosion ont parfaitement confirmé les prévisions précédentes. Dans les mêmes solutions saturées d'oxygène les résultats restent identiques.

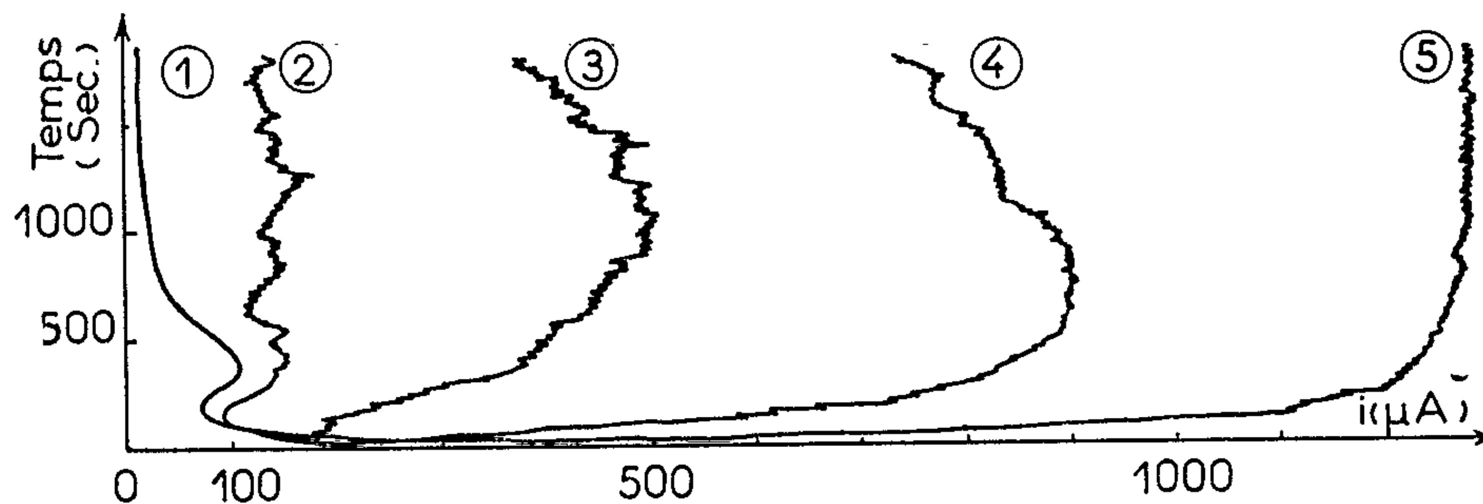


Fig. 5. — Couplage magnésium/graphite.
(1) NaOH 0,01 N. — (2) NaOH 0,01 N + NaCl 10^{-3} M. — (3) NaOH 0,01 N + NaCl 2.10^{-3} M. (4) NaOH 0,01 N + NaCl 5.10^{-3} M. — (5) NaOH 0,01 N + NaCl 10^{-2} M.

En conclusion, les études potentiocinétiques permettent de prédéterminer l'influence de divers facteurs sur la corrosion par piqûres du magnésium. On a en effet montré que la susceptibilité à l'attaque par piqûres du magnésium, en présence d'une solution chlorurée, peut être caractérisée par la valeur de la « tension de rupture ». Il s'avère également possible de prévoir l'action sur le magnésium du couplage avec des éléments plus nobles.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) J. D. Hanawalt, C. Nelson et J. A. Peloubet, *Trans. A. I. M. E.*, 147, 1942, p. 273-299.

(2) J. H. Greenblatt, *J. Electrochem Soc.*, 103, 1956, p. 539-543.

(3) H. G. Masterson et. J. T. Harrison, 1st *Int. Congress on Metals Corrosion*, London, Butterworths, 1961, p. 451-456; *Nature*, 191, n° 4789, 1961, p. 165-166.

(4) J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, M. Pelras, G. Plante et M. Salesse, *J. M. N.*, 7, 1962, p. 311-319.

(5) J. Van Muylder et M. Pourbaix, *C.I.T.C.E.*, 8e *Réunion*, Butterworths, 1958, p. 218.

(6) Sur les courbes, les potentiels sont rapportés à l'électrode à hydrogène.

(7) L. Klimzack-Mathieu, J. Meunier, M. Pourbaix et C. Vanleugenhage, Rapport technique particulier CEBELCOR RT/103 établi dans le cadre du contrat Euratom n° 006-60-3 RDB (1962).

(8) On a vérifié que la valeur de la « tension de rupture » reste la même lorsque la vitesse de balayage est réduite à 16 mV/mn.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion Aqueuse et d'Électrochimie,
C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Relation entre coefficient d'anisotropie et coefficient d'écrouissage.* Note (*) de M. **Marc Grumbach**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les valeurs du coefficient d'anisotropie peuvent être reliées aux valeurs du coefficient d'écrouissage si l'on introduit dans une formule le coefficient d'écrouissage en épaisseur. La relation trouvée peut être vérifiée par le calcul du coefficient d'écrouissage en épaisseur dans le cas des tôles d'aciers doux.

L'existence d'orientations préférentielles dans les tôles minces se traduit par une anisotropie des propriétés mécaniques en fonction de la direction de prélèvement des éprouvettes de traction [1].

Cette anisotropie peut se mesurer par les variations des paramètres de plasticité en fonction de l'angle θ entre la direction de laminage de la tôle prise comme référence et l'axe de l'éprouvette. On définit ainsi [2] un coefficient d'anisotropie r_0, rapport des déformations en largeur aux déformations en épaisseur

$$r_0 = \frac{\varepsilon_{0+90}}{\varepsilon_e}$$

et un coefficient d'écrouissage n_0 exposant de la relation entre contrainte vraie et déformation rationnelle :

$$\sigma_0 = k_0 \varepsilon_0^{n_0}. \tag{1}$$

Dans les aciers doux, on observe une certaine parenté entre la variation de r_0 et celle de n_0 qui se traduit par la présence de maximums et de minimums pour les mêmes valeurs de θ [3].

On a donc été amené à rechercher une relation entre le coefficient d'anisotropie r_0 et les coefficients k_0 et n_0 de l'équation (1) en considérant les deux hypothèses suivantes :

— dans un essai de traction simple tout se passe comme si les déformations en largeur et en épaisseur étaient reliées à deux contraintes internes principales égales

$$\sigma_{0+90} = \sigma_e ;$$

— on suppose que la relation $\sigma_0 = k_0 \varepsilon_0^{n_0}$ s'applique dans toutes les directions même en l'absence de force extérieure.

On peut écrire par conséquent la relation suivante entre les déformations en largeur et en épaisseur :

$$k_{0+90} \varepsilon_{0+90}^{n_{0+90}} = k_e \varepsilon_e^{n_e}. \tag{2}$$

En prenant les logarithmes et en remplaçant le rapport $\varepsilon_{0+90}/\varepsilon_e$ par r_0, on trouve l'expression suivante entre le coefficient d'anisotropie et les coefficients k et n :

$$\log r_0 = \frac{1}{n_e}\left[\log \frac{k_e}{k_{0+90}} + (n_e - n_{0+90}) \log \varepsilon_{0+90}\right]. \tag{3}$$

La relation (3) montre que r_0 est fonction de la déformation par l'intermédiaire de $\log \varepsilon_{0+90}$; par conséquent en mesurant le coefficient d'anisotropie à deux taux d'allongements différents, on peut par différence calculer le terme $n_e - n_{0+90}$. Connaissant n_{0+90}, on obtient le coefficient d'écrouissage en épaisseur n_e.

Par exemple, dans une tôle d'acier doux, on a trouvé :

— à 10 % d'allongement, $r_{90} = 2{,}23$;

— à 20 % d'allongement, $r_{90} = 1{,}93$.

Avec $n_0 = 0{,}2$, on trouve $n_e = 0{,}17$.

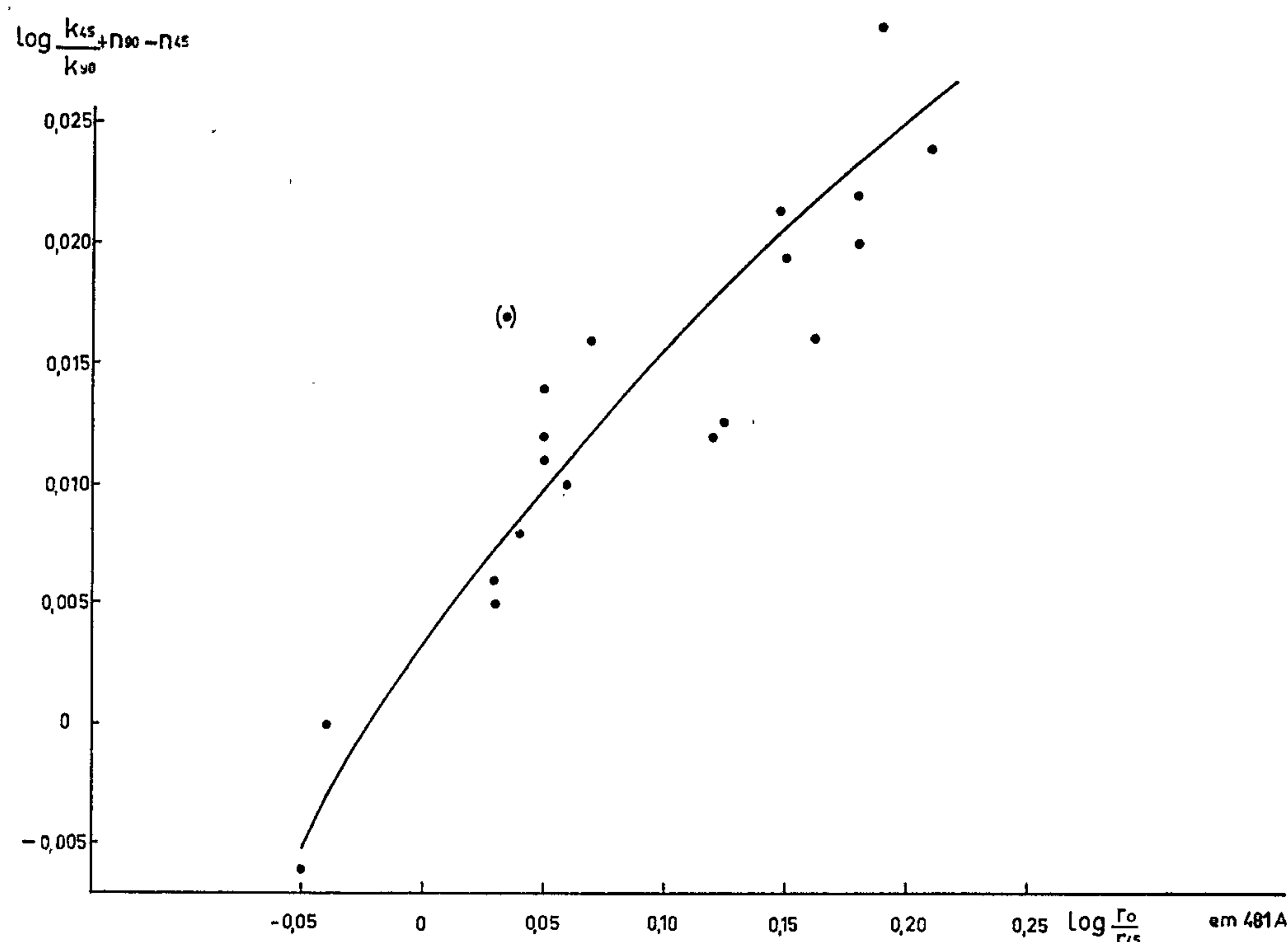


Fig. 1. — Corrélation r en fonction de k et n dans les tôles d'aciers extra-doux.

On peut aussi exploiter la relation (3) d'une autre façon; si l'on mesure r_0 toujours au même taux d'allongement ou du moins à un taux tel que $\varepsilon_{0+90} = 0{,}1$, quelle que soit la valeur de θ, on obtient une valeur indépendante du taux d'allongement :

$$(4) \qquad \log r_0 = \frac{1}{n_e}\left[\log \frac{k_e}{k_{0+90}} + n_{0+90} - n_e\right].$$

Si l'on connaît r_0, k_0 et n_0 dans plusieurs directions, par exemple 0°—45° et 90°, on peut déterminer le coefficient d'écrouissage en épaisseur n_e.

On a reporté sur la figure 1 pour dix aciers doux les valeurs de $[\log(k_{45}/k_{90}) + n_{90} - n_{45}]$ en fonction de $\log(r_0/r_{45})$, le quotient de ces deux valeurs donnant n_e. Les méthodes actuelles de mesure de k et n

ne permettent pas encore d'évaluer n_e avec précision mais l'on constate néanmoins un groupement des points au voisinage d'une courbe moyenne. La pente des tangentes à cette courbe est comprise entre 0,10 et 0,20, ce qui est une valeur admissible pour n_e.

Le fait d'introduire dans une même formule coefficient d'anisotropie et coefficient d'écrouissage montre que ces paramètres peuvent se relier aux mêmes propriétés du métal.

On a été conduit à définir un coefficient d'écrouissage dans l'épaisseur de la tôle qu'on peut évaluer indirectement et qui peut permettre une meilleure interprétation des déformations des tôles lorsque l'amincissement est le facteur déterminant.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) C. CRUSSARD, G. POMEY, D. LAJEUNESSE et Mlle M. ANGELI, *Mém. Scient. Rev. Métall.*, 58, n° 3, 1961, p. 183-202.

(2) W. T. LANKFORD, S. C. SNYDER et J. A. BAUSCHER, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 42, 1950, p. 1-197.

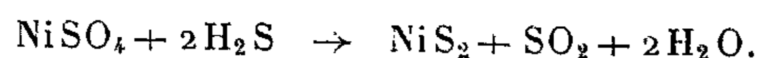
(3) M. GRUMBACH et G. POMEY, *Mém. Scient. Rev. Métall.* (à paraître).

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du mécanisme et de la cinétique de la décomposition sous vide du sulfate de nickel et de sa sulfuration par l'hydrogène sulfuré.* Note (*) de M. **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Georges Champetier.

Le sulfate de nickel anhydre se décompose sous vide à partir de 550°C, la phase solide finale est l'oxyde de nickel.

La sulfuration du sulfate de nickel s'effectue suivant le mécanisme



$$NiSO_4 + 2 H_2S \rightarrow NiS_2 + SO_2 + 2 H_2O.$$

L'étude cinétique de cette réaction montre que nous avons affaire à une loi de la forme Prout et Tompkins.

Dans une étude thermodynamique préliminaire D. Delafosse et P. Barret [1] avaient établi que le disulfure de nickel peut être obtenu par action de l'hydrogène sulfuré gazeux sur le sulfate de nickel anhydre pulvérulent suivant la réaction



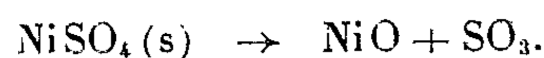
$$NiSO_4(s) + 2 H_2S(g) \rightarrow NiS_2(s) + SO_2(g) + 2 H_2O(g).$$

Nous nous sommes proposé d'étudier cette transformation au point de vue cinétique, ce qui nous a conduit à nous préoccuper également de la stabilité thermique de la phase de départ : le sulfate de nickel anhydre et à établir en premier lieu les lois cinétiques auxquelles obéit la décomposition thermique de ce corps dans le vide.

Le sulfate de nickel anhydre obtenu par voie sèche [[2], [3]] est bien cristallisé si l'heptahydrate a été soumis à une montée de température assez lente 20°C/h jusqu'à 300°C. Sa densité mesurée par pycnométrie sous vide en utilisant la méthode préconisée par H. Mondange [4] est $d = 6{,}30$, ce qui est une valeur voisine de la valeur théorique ($d = 6{,}34$). La surface spécifique de nos échantillons, déterminée par la méthode B. E. T. à l'azote est $S = 9{,}5\ m^2.g^{-1}$.

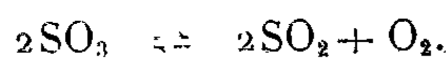
La marche de la décomposition thermique de cette phase solide pulvérulente a été établie à l'aide de notre méthode thermopondérale déjà décrite [5]. L'échantillon, dont la masse est inférieure à 20 mg, est étalé uniformément en une couche très mince sur un plateau en quartz de 25 mm de diamètre. Dans ces conditions, le régime est uniforme dans tout le volume du lit réactionnel comme le prouve une série d'expériences préliminaires effectuées dans les mêmes conditions sur des échantillons de masses comprises entre 5 et 80 mg. Ces expériences se sont traduites par des courbes de marche de la réaction exprimées en pourcentage de la phase initiale consommée, reproductibles et indépendantes de la masse de l'échantillon. Le domaine de température exploré s'étend de 600 à 800°C. Le gaz formé était recueilli dans un piège à air liquide, la pression ne dépassant jamais 10^{-4} torr.

La décomposition thermique présente les caractères d'une réaction d'interface avec germination instantanée et phase solide formée non protectrice obéissant à l'équation



$$NiSO_4(s) \rightarrow NiO + SO_3.$$

Le trioxyde de soufre se décompose partiellement à la température de nos expériences en anhydride sulfureux suivant le schéma



$$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2.$$

Les courbes exprimant la marche de la réaction ont des transformées linéaires (*fig.* 1) traduites par l'équation

$$F_{(x)} = 3\left[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}\right] = V_0 t,$$

où $x = Q/Q_0$ est le degré d'avancement de la réaction exprimé en nombre de moles de $NiSO_4$ consommée rapportée à une mole initiale et V_0 la vitesse initiale.

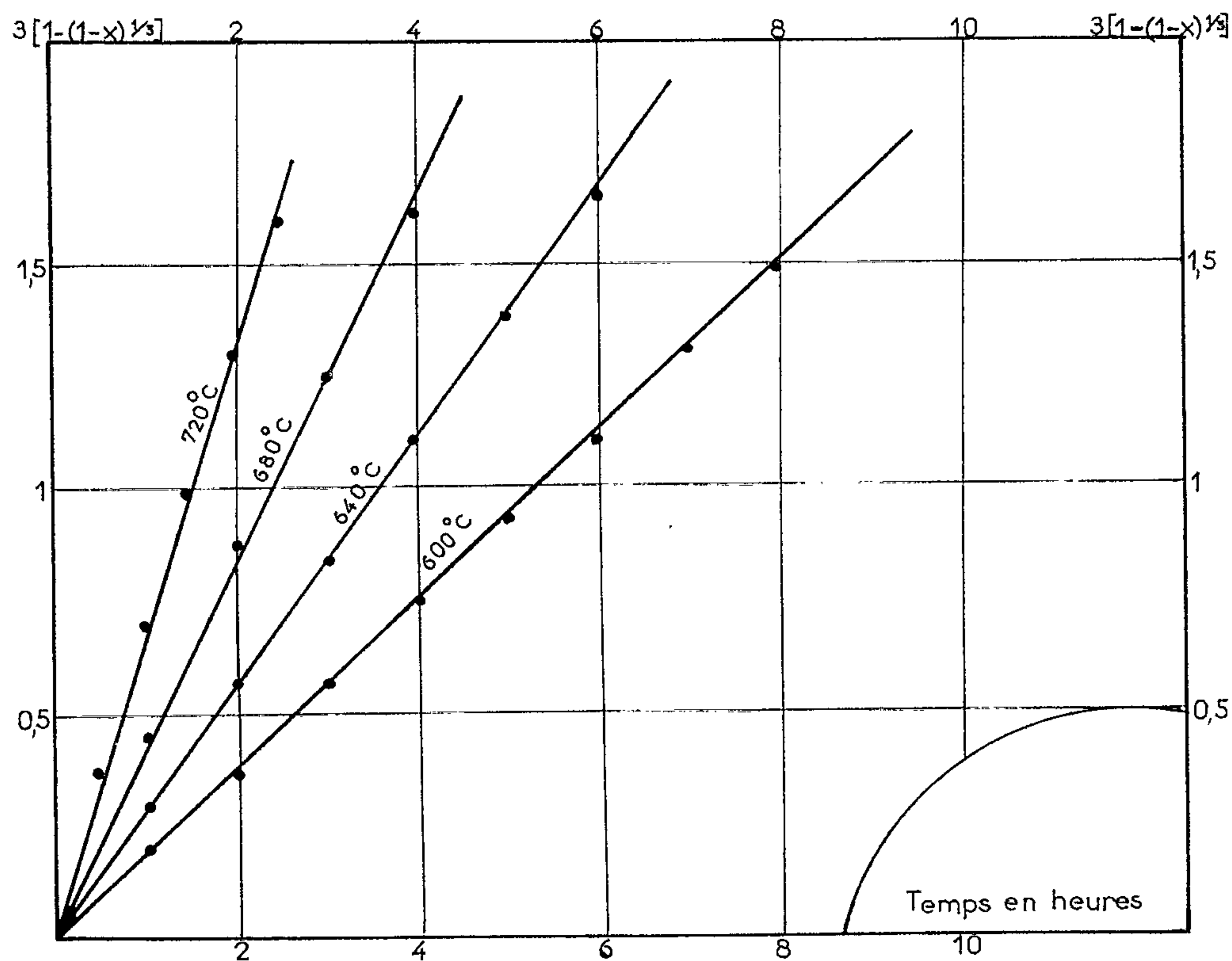


Fig. 1.

L'énergie d'activation obtenue, soit en portant le logarithme de la pente de cette droite en fonction de $1/T$, soit en portant $\log v$ en fonction de $1/T$ à degrés d'avancement constants, a pour valeur $E = 23,7 \pm 0,3$ kc.mole^{-1}.

La cinétique de la réaction de sulfuration par H_2S gazeux du sulfate de nickel anhydre a été étudiée à l'aide d'une technique expérimentale

identique et en prenant les mêmes précautions pour obtenir une attaque uniforme du lit réactionnel. Les produits gazeux de la réaction, l'eau et l'anhydride sulfureux sont recueillis dans un piège à — 70°C afin de ne pas condenser l'hydrogène sulfuré.

Le domaine de température exploré 158-300°C est tel que la décomposition thermique du sulfate de nickel ne puisse se produire, compte tenu des résultats de l'étude de sa stabilité thermique. Ces expériences ont été effectuées à P = 12 mm de mercure de H_2S.

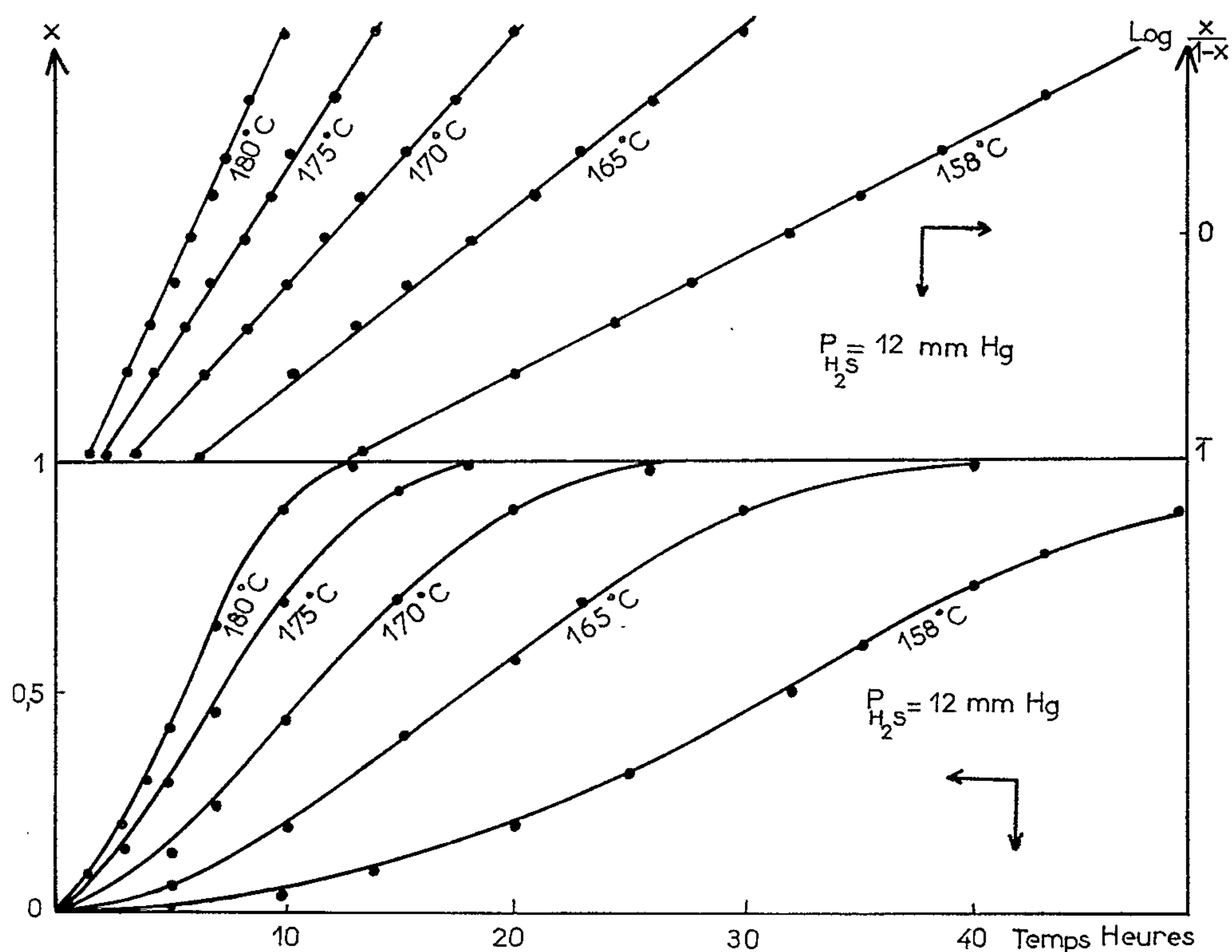


Fig. 2.

Les courbes traduisant la marche de la réaction en fonction du temps (*fig.* 2) ont une allure sigmoïdale et peuvent être interprétées au moyen d'une loi du type Prout et Tompkins ([6]).

En effet, les transformées

$$F_{(x)} = \log \frac{x}{1 - x} = kt,$$

où x est le degré d'avancement de la réaction à l'instant t, sont des droites de pente k (*fig.* 2).

Le maximum de vitesse est à 50 % de la réaction et sa position ne varie pas lorsque la température augmente, du moins dans le domaine exploré.

L'énergie d'activation du processus régulateur a été déterminé d'une part, en portant log k en fonction de $1/T$; d'autre part, en portant log φ en fonction de $1/T$. On obtient par ces deux méthodes des valeurs concordantes : $E = 25{,}6 \pm 0{,}5$ kcal.mole^{-1}, ce qui laisse supposer que l'expression de la transformée linéaire de la marche de la réaction est correcte.

L'interprétation d'une loi de ce type suppose l'intervention de plusieurs phénomènes concomitants : nucléation à partir de sites privilégiés avec ramifications en chaînes à l'intérieur du cristal, croisssance des germes et blocage par encombrement.

De plus, un tel mécanisme ne peut se développer que si le processus régulateur n'est pas l'écoulement des gaz à travers une couche protectrice. Nos résultats montrent que, dans les conditions où nous opérons, la phase NiS_2 formée ne se constitue pas en couche protectrice bien que le coefficient de Pilling et Bedworth (7) soit légèrement supérieur à 1 ($\Delta = 1{,}12$).

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) D. Delafosse et P. Barret, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.
(2) Guichand, *Bull. Soc. chim.*, 33, 1923, p. 258.
(3) Fruchard, *Thèse*, Lille, 1959.
(4) H. Mondange, *in* M. Laffitte, *Thèse*, Paris, 1958.
(5) P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(6) Prout et Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 488.
(7) N. G. Pilling et R. E. Bedworth, *J. Inst.*, 29, 1923, p. 529.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Dijon, 2, boulevard Gabriel.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les émissions de la molécule diatomique* P_2. Note (*) de MM. **Henri Guenebaut**, **Bernard Pascat** et **Jean Brion**, transmise par M. Georges Champetier.

Les émissions du radical P_2 sont étudiées dans différentes conditions d'excitation; de nouvelles transitions vibrationnelles sont observées dans le système principal $A\,^1\Sigma_u^+ \rightarrow X\,^1\Sigma_g^+$; un système non encore signalé et apparemment attribuable à P_2 est mis en évidence au voisinage de 8 500 Å.

A notre connaissance les données bibliographiques actuelles relatives à la molécule P_2 (état fondamental $X\,^1\Sigma_g^+$) se limitent, aux longueurs d'onde supérieures à 1800 Å, à l'observation de deux systèmes de bandes :

— Un système intense et très étendu $A\,^1\Sigma_u^+ \rightarrow X\,^1\Sigma_g^+$; localisé dans l'ultraviolet entre 1800 et 3 300 Å et déjà analysé par plusieurs auteurs [(1) à (5)];

— Un système $A\,^1\Pi_g \rightarrow X\,^1\Sigma_g$, moins important, vers 3 000 Å (6).

Un certain nombre d'observations fortuites, réalisées au cours de nos expériences antérieures — sur PH_3 notamment — nous ont conduits à reprendre l'étude spectroscopique de cette molécule P_2; l'objet de cette Note est de présenter, préalablement à une étude ultérieure plus détaillée, l'essentiel des données nouvelles ainsi obtenues.

Elles résultent d'expériences réalisées dans les conditions suivantes :

— Excitation de PCl_3 dans la décharge haute fréquence;

— Flamme atomique $P_4 + He^*$ (ou A^*) (l'activation de l'hélium ou de l'argon étant obtenue par décharge haute fréquence);

— Flamme atomique $PH_3 + H$.

Elles peuvent se résumer ainsi :

— Mise en évidence de nouvelles transitions vibrationnelles (50 environ) du système électronique $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$.

Observation au voisinage de 8 500 Å d'un nouveau système de bandes.

Système principal $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$. — Il est observé d'une manière très intense dans les flammes atomiques $P_4 + He^*$ et $P_4 + A^*$, ainsi que dans la décharge haute fréquence à travers PCl_3 de coloration bleu violet.

Le système $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ s'étend de 2 000 à 3 230 Å environ; en dehors des têtes de bandes signalées par Jakolewa (1) en absorption et G. Herzberg (2) en émission, nous y retrouvons un large ensemble d'émissions non encore signalées et qui présentent toutes une simple tête caractéristique et un sens de dégradation très net vers l'infrarouge; elles se classent convenablement dans le schéma vibrationnel des têtes ultraviolettes, établi sur la base des données initiales de Herzberg (2) et linéairement extrapolé.

TABLEAU I

λ air (Å).	ν vide (cm⁻¹).	v', v''.	Δν.
	$\Delta v = -21$.		
3 220,90	31 038,3	4,25	+2,2
3 202,56	31 216	3,24	+0,5
	$\Delta v = -20$.		
3 155,99	31 676,6	4,24	+5,8
	$\Delta v = -19$.		
3 112,02	32 124,1	5,24	+2,8
	$\Delta v = -18$.		
3 051,90	32 756,95	5,23	−1
3 034,25	32 947,5	4,22	−2,9
3 016,04	33 146,4	3,21	+2
2 998,62	33 338,95	2,20	+1,1
	$\Delta v = -17$.		
2 957,99	33 796,9	3,20	−3,2
2 939,75	34 006,55	2,19	+4,6
2 922,65	34 205,5	1,18	+0,4
	$\Delta v = -16$.		
3 024,45	33 054,2	10,26	−0,1
2 900,45	34 467,3	3,19	+5,3
	$\Delta v = -15$.		
2 985,71	33 483,1	11,26	+3,6
2 811,80	35 553,9	1,16	−6
	$\Delta v = -13$.		
2 791,79	35 808,75	6,19	−5
	$\Delta v = -11$.		
2 673,90	37 387,4	5,16	−3,2
	$\Delta v = -10$.		
2 608,84	38 319,8	4,14	+0,4
	$\Delta v = -4$.		
2 409,05	41 497,5	8,12	−0,9
2 315,97	43 165,7	2,6	+4
2 286,36	43 724,2	0,4	−0,7
	$\Delta v = -2$.		
2 267,86	44 080,8	4,6	+3,8
2 253,24	44 366,8	3,5	−1,2
	$\Delta v = +1$.		
2 246,04	44 509	10,9	+2,4
2 157,35	46 338,4	4,3	+5,4
	$\Delta v = +2$.		
2 195,01	45 543,6	9,7	−1,2
2 180,43	45 848,2	8,6	−4,3
	$\Delta v = +3$.		
2 189,22	45 664,1	11,8	−0,8
2 159,89	46 284,1	9,6	−1,4
2 145,31	46 598	8,5	−0,6
	$\Delta v = +5$.		
2 120,84	47 136,2	11,6	−3,6
2 092,21	47 781,2	9,4	+2,5
	$\Delta v = +6$.		
2 087,50	47 888,9	11,5	+2,8
2 073,56	48 210,8	10,4	−2
	$\Delta v = +7$.		
2 027,52	49 305,5	9,2	+0,6
	$\Delta v = +8$.		
2 009,80	49 740,1	10,2	+6
	$\Delta v = +9$.		
1 993,02	50 159	11,2	−0,2

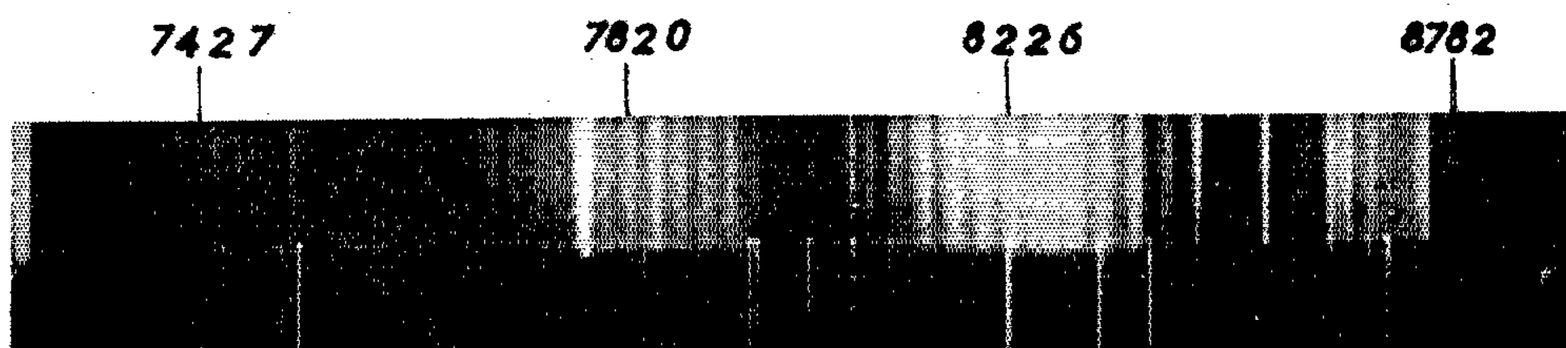
Nous récapitulons dans le tableau I les caractéristiques vibrationnelles de quelques-unes de ces nouvelles têtes de bandes; Δν représente la différence entre le nombre d'onde de la tête de bande mise en évidence et son nombre d'onde théorique obtenu par application de la formule générale donnée par Herzberg

$$(1) \quad \nu = 46\,790,1 + (472,62 v' - 2,600 v'^2 + 0,0217 v'^3) - (777,62 v'' - 2,8118 v''^2 - 0,00533 v''^3).$$

En tenant compte des perturbations vibrationnelles affectant les bandes de nombres quantiques vibrationnels supérieurs $v' = 2$ et $v' = 5$ et qui se

concrétisent par un écart respectif de $+7\ \mathrm{cm}^{-1}$ et $-3{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$ des têtes de bande par rapport à la valeur de ν donnée par la formule (1), nous constatons que cette différence $\Delta\nu$ n'excède pas $6\ \mathrm{cm}^{-1}$, ce qui est satisfaisant.

Nouveau système (7 500 à 9 000 Å). — De récentes manipulations sur la flamme $PH_3 + H$ (7) nous avaient permis d'observer dans le domaine de longueur d'onde précité, une émission relativement faible par rapport à celle du radical PH_2 mais qui s'avérait insensible au remplacement de PH_3 par PD_3 dans la réaction; nous avons alors songé à la possibilité d'un nouveau système de P_2 et cherché à l'exciter d'une manière plus énergique et dans des conditions expérimentales plus aisées.



Des essais réalisés dans ce sens à partir de la décharge haute fréquence à travers PCl_3 se sont avérés négatifs; par contre, des résultats très intéressants ont été obtenus en faisant réagir la vapeur de phosphore P_4 entraînée par l'hélium avec l'hélium excité par décharge électrique haute fréquence.

Dans le spectre 1 qui correspond à cette dernière réaction et se trouve limité dans sa partie supérieure aux environs de 9 000 Å (dispersion moyenne : 170 Å/mm), le système étudié apparaît sous la forme de quatre séquences bien distinctes, localisées respectivement aux environs de 8 782, 8 226, 7 820 et 7 427 Å; leurs intensités relatives, évaluées visuellement sur la base de 10 pour la plus intense d'entre elles, prennent les valeurs respectives suivantes : 9, 10, 8, 3; la quatrième séquence située aux faibles longueurs d'onde est donc beaucoup plus faible que les trois autres.

Chacune de ces séquences est constituée par une succession de têtes de bande à espacements réguliers; bien que certaines d'entre elles soient très nettement dégradées vers l'ultraviolet, que d'autres relativement larges semblent pouvoir se résoudre en plusieurs têtes, il est généralement difficile de juger avec certitude sous la dispersion utilisée, du sens de dégradation et de la multiplicité du système.

Quelques essais d'analyse vibrationnelle ont été tentés à partir des longueurs d'onde de ces têtes de bandes mesurées sur le spectre 1; tout en demeurant sur une prudente réserve justifiée par la faible dispersion du spectre utilisé, il semble que ces premières analyses permettent d'envi-

sager l'intervention d'un émetteur diatomique; compte tenu des valeurs des quanta de vibration mises en évidence et des conditions expérimentales utilisées, le radical P_2 apparaîtrait comme le responsable le plus probable du système étudié.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) A. JAKOLEWA, *Z. Physik*, 69, 1931, p. 548.
(2) G. HERZBERG, *Ann. Phys. Lpz*, 15, 1932, p. 677.
(3) M. F. ASHLEY, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 919.
(4) G. HERZBERG, L. HERSBERG et G. MILNE, *Canad. J. Res.*, A, 18, 1940, p. 139.
(5) E. J. MARAIS, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 499.
(6) A. E. DOUGLAS et K. SURYANARAYANA RAO, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 565.
(7) H. GUÉNEBAUT et B. PASCAT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2412.

(Laboratoire de Chimie générale II de la Faculté des Sciences, 26, rue Simon, Reims, Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les équilibres de dissociation des fluoborates anhydres de calcium, strontium et baryum. L'hémifluoborate de baryum.* Note (*) de MM. **Robert de Pape** et **Jean Ravez**, présentée par M. Paul Pascal.

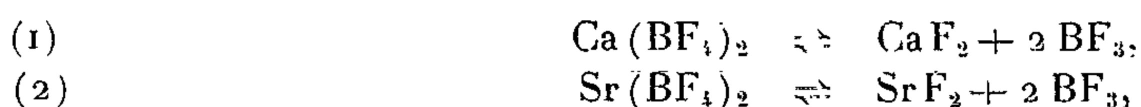
Les équilibres de dissociation des fluoborates de calcium, strontium et baryum ont été déterminés par tensiométrie isotherme; ils sont monovariants. Alors que $Ca(BF_4)_2$ et $Sr(BF_4)_2$ donnent directement naissance aux fluorures, la dissociation de $Ba(BF_4)_2$ se fait par l'intermédiaire d'un hémifluoborate $Ba(BF_4)F$ de type inédit. Quelques données structurales ont été précisées.

Nous avons signalé dans une Note précédente ([1]) que les fluoborates alcalino-terreux donnaient naissance à des équilibres de dissociation monovariants; la relation de Van't Hoff pouvait donc leur être appliquée. Les valeurs alors proposées pour les enthalpies de dissociation étant en désaccord avec des vérifications calorimétriques ultérieures, nous avons été amenés à reprendre l'étude de ces équilibres par une méthode de tensiométrie isotherme et à l'associer à des déterminations radiocristallographiques. Nous avons constaté que les divergences observées étaient dues, d'une part à la formation d'équilibres métastables à basse température et, d'autre part, à l'existence d'un composé intermédiaire entre BaF_2 et $Ba(BF_4)_2$.

1. *Étude tensiométrique, radiocristallographique et thermochimique des systèmes* CaF_2-BF_3, SrF_2-BF_3 *et* BaF_2-BF_3. — L'expérience a montré que la détermination purement statique des tensions de dissociation, à laquelle nous avions eu recours antérieurement, conduisait à des valeurs systématiquement trop faibles aux basses températures, les systèmes étudiés se trouvant alors en faux équilibre. La méthode de tensiométrie isotherme utilisée ici devait permettre une détermination précise et sûre des conditions d'équilibre stable dans la totalité des intervalles de composition fluoborate-fluorure.

A température donnée nous partions du fluoborate pur, sous une pression de BF_3 suffisante pour éviter une dissociation. Nous abaissions graduellement la pression p_1 en équilibre avec la ou les phases solides par prélèvements successifs de BF_3; les quantités de BF_3 prélevées étaient envoyées dans une enceinte auxiliaire où une mesure de pression p_2 permettait de les apprécier. Un équilibre monovariant se traduisait sur la courbe $p_1 = f(p_2)$ par un palier horizontal de longueur proportionnelle aux quantités de BF_3 libérées par dissociation.

Alors que les dissociations isothermes de $Ca(BF_4)_2$ et de $Sr(BF_4)_2$ donnent directement naissance aux fluorures le long d'un palier de pression unique :



(1) $$Ca(BF_4)_2 \rightleftharpoons CaF_2 + 2\,BF_3,$$

(2) $$Sr(BF_4)_2 \rightleftharpoons SrF_2 + 2\,BF_3,$$

l'étude de la décomposition de $Ba(BF_4)_2$ laisse apparaître deux paliers de pression de longueurs égales; sa dissociation s'effectue donc en deux temps

par l'intermédiaire d'une phase de composition BaF_2, BF_3 ou $BaBF_5$ de type inédit :



(3) $$Ba(BF_4)_2 \rightleftharpoons BaBF_5 + BF_3,$$



(4) $$Ba(BF_5) \rightleftharpoons BaF_2 + BF_3.$$

L'examen radiocristallographique des produits de composition MF_2, xBF_3 ($0 < x < 2$) obtenus par chauffage du fluorure en présence de quantités connues de BF_3 ou de fluoborate, confirme ces résultats. Alors que les systèmes CaF_2-BF_3 et SrF_2-BF_3 ne laissent apparaître que les phases fluoborate et fluorure, l'action sur BaF_2 de quantités limitées de BF_3 donne naissance à une phase nouvelle bien cristallisée, distincte de $Ba(BF_4)_2$ et de BaF_2. Cette phase apparaît seule pour $x = 1$; elle coexiste avec BaF_2 seul pour $x < 1$ et avec $Ba(BF_4)_2$ seul pour $1 < x < 2$.

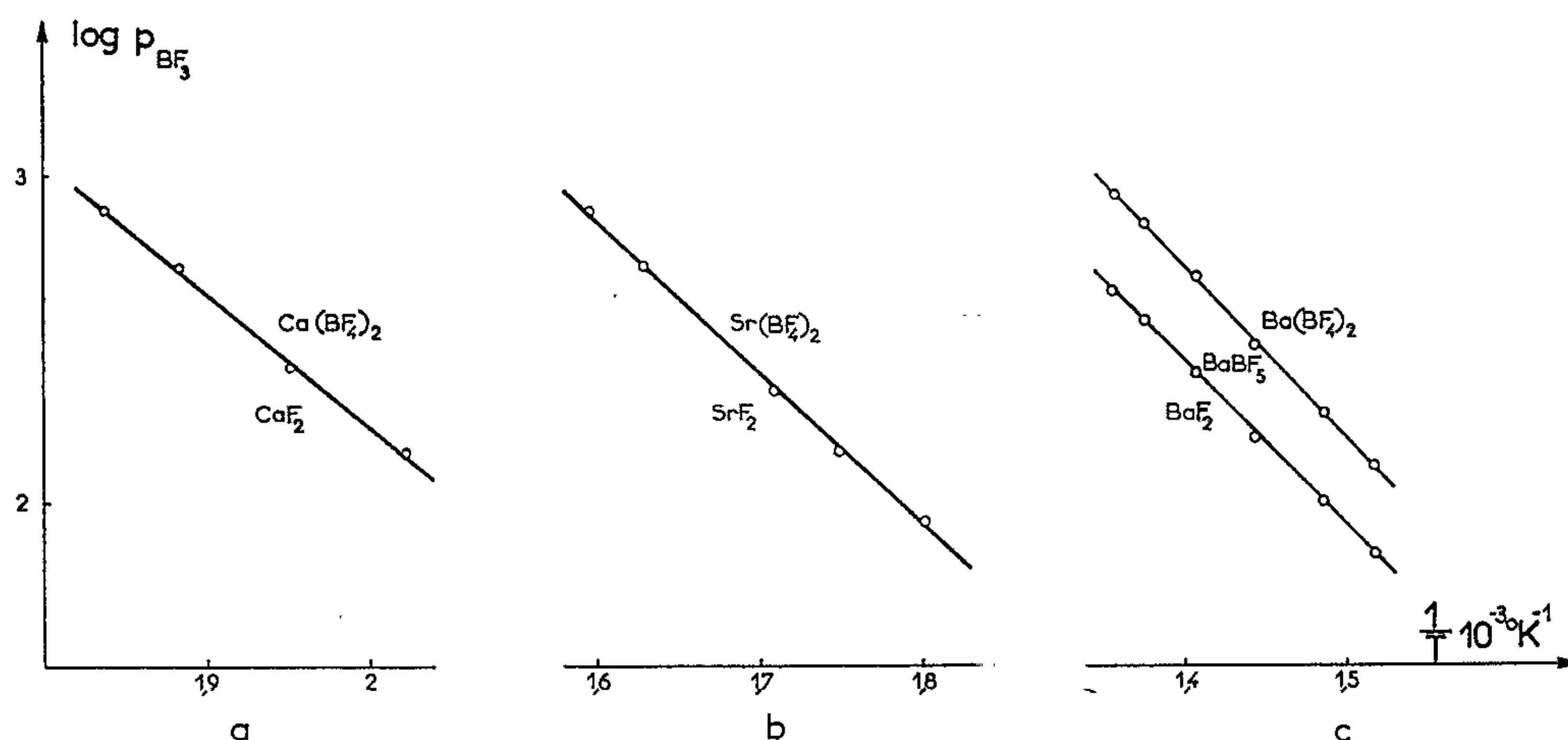


Fig. 1.

Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent la variation du logarithme de la tension de dissociation en fonction de l'inverse de la température absolue pour les systèmes $Ca(BF_4)_2$-CaF_2-BF_3 et $Sr(BF_4)_2$-SrF_2-BF_3. Les courbes obtenues sont sensiblement des droites; les enthalpies des dissociations ont été calculées à partir des pentes des droites correspondantes par la relation de Van't Hoff :

$Ca(BF_4)_2$ en CaF_2 :

$$\log_{10} p = -\frac{4\,075}{T} + 10,38; \qquad \Delta H = 37,3 \pm 1 \text{ kcal};$$

$Sr(BF_4)_2$ en SrF_2 :

$$\log_{10} p = -\frac{4\,635}{T} + 10,27; \qquad \Delta H = 42,4 \pm 1 \text{ kcal}.$$

Les dissociations de $Ba(BF_4)_2$ en $BaBF_5$ et de $BaBF_5$ en $BaBF_2$ obéissent à la même loi (*fig.* 1 *c*) :

$Ba(BF_4)_2$ en $BaBF_5$:

$$\log_{10} p = -\frac{5\,250}{T} + 10,07; \qquad \Delta H = 24,0 \pm 0,5 \text{ kcal};$$

$BaBF_5$ en BaF_2 :

$$\log_{10} p = -\frac{5\,050}{T} + 9,50; \qquad \Delta H = 23,1 \pm 0,5 \text{ kcal}.$$

Les droites qui représentent ces systèmes délimitent les domaines d'existence de $Ba(BF_4)_2$, de $BaBF_5$ et de BaF_2. Les valeurs des enthalpies de dissociation sont très voisines pour les deux systèmes; la formation de $BaBF_5$ à partir du fluoborate et du fluorure :



(5) $$Ba(BF_4)_2 + BaF_2 \rightarrow 2\,BaBF_5$$

doit donc correspondre à une enthalpie sensiblement nulle.

La réaction (5) a été étudiée par analyse thermique différentielle : un mélange équimoléculaire du fluorure et du fluoborate était placé dans une bombe en acier inoxydable; sa température était comparée à celle d'une substance inerte placée dans une bombe identique soumise au même régime de chauffe (250°C/h). Les thermogrammes révèlent un effet faiblement endothermique entre 270 et 340°C; l'examen radiocristallographique des produits de réaction après trempe à diverses températures permet de l'attribuer à la formation de $BaBF_5$. L'enthalpie de la réaction (5) ($\Delta H = 0,70 \pm 0,25$ kcal) est en accord avec la valeur déterminée à partir des enthalpies de dissociation de $Ba(BF_4)_2$ et de $BaBF_5$ ($\Delta H = 0,9 \pm 1$ kcal).

Les chaleurs de réaction de BF_3 avec les fluorures CaF_2, SrF_2 et BaF_2 ont été déterminées calorimétriquement. Une quantité connue de BF_3 (0,15 mole) était mise en contact dans un calorimètre, à température ordinaire et sous une pression d'une atmosphère, avec un excès du fluorure (0,25 mole) en suspension dans du benzène (150 ml). Les quantités de chaleur dégagées étaient rapportées aux quantités de BF_3 effectivement fixées par le fluorure. Les valeurs des enthalpies de réaction de deux moles de BF_3 avec les fluorures CaF_2, SrF_2 et BaF_2 ainsi mesurées sont respectivement : $-34,1 \pm 4$ kcal, $-38,5 \pm 4$ kcal et $-48,5 \pm 4$ kcal. Malgré des marges d'erreur importantes, dues principalement à la faible réactivité de BF_3 à température ordinaire, ces valeurs sont en accord avec celles obtenues à partir des études tensiométriques.

2. *Données cristallographiques.* — Nous avons précédemment indiqué que les fluoborates de calcium et de strontium étaient isotypes et que leurs spectres Debye-Scherrer étaient indexables dans le système orthorhombique [1]. $Ba(BF_4)_2$ et $BaBF_5$ sont également indexables dans ce système. Les paramètres correspondants sont les suivants :

$Ba(BF_4)_2$:

$$a = 13,76 \pm 0,08 \text{ Å}; \qquad b = 9,17 \pm 0,06 \text{ Å}; \qquad c = 8,86 \pm 0,06 \text{ Å}.$$

$BaBF_5$:

$$a = 13,41 \pm 0,06\ \text{Å}; \quad b = 8,47 \pm 0,04\ \text{Å}; \quad c = 6,89 \pm 0,06\ \text{Å}.$$

Les masses spécifiques ont été déterminées pycnométriquement. Elles sont respectivement de $3,64 \pm 0,04$ et de $4,12 \pm 0,05$ g/ml. Le nombre de motifs de $Ba(BF_4)_2$ par maille est donc égal à $7,85 \pm 0,24$, celui des motifs $BaBF_5$ à $7,98 \pm 0,16$. Ces valeurs correspondent à huit groupements $Ba(BF_4)_2$ ou $BaBF_5$ par maille.

Bien que le nombre de motifs soit dans tous les cas égal à 8, le fluoborate de baryum ne semble pas isotype du fluoborate de calcium ou de strontium. Son indexation ne correspond pas non plus au groupe d'espace du permanganate de baryum $Ba(MnO_4)_2$ [2].

3. *Étude du composé* $BaBF_5$ *par spectroscopie infrarouge* [3]. — Nous avons effectué une étude comparée des spectres d'absorption infrarouge de $Ba(BF_4)_2$ et de $BaBF_5$. Les deux spectres présentent toutes les bandes caractéristiques attribuées par Ketelaar et Fulton à l'ion BF_4^- [4] : ν_4 (525 cm^{-1}), bande de déformation dégénérée; ν_1 (775 cm^{-1}), bande de valence symétrique; $\nu_1 + \nu_4$ (1300 cm^{-1}), bande de combinaison de ν_1 et ν_4; la bande de valence dégénérée ν_3 (1100 cm^{-1}) éclate dans le cas de $BaBF_5$ en deux bandes à 1010 et 1070 cm^{-1}.

L'analogie des deux spectres montre que $BaBF_5$ contient des groupements BF_4^-; l'éclatement de la bande ν_3 résulte vraisemblablement d'une modification du champ cristallin, la diminution du nombre d'ions BF_4^- entraînant un abaissement de leur symétrie. Il paraît donc raisonnable de considérer $BaBF_5$ comme un hémifluoborate de formule $Ba(BF_4)F$, dans lequel les ions fluoborate alterneraient avec les ions fluor.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

[1] R. DE PAPE et J. RAVEZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4171.
[2] A. HARDY, C. PIEKARSKI et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2579.
[3] Le spectre infrarouge a été interprété en collaboration avec A. Novak du Laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux.
[4] J. A. A. KETELAAR et R. L. FULTON, *Z. Elektrochem.*, 1960, p. 641.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde,* 351, *Cours de la Libération.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système vanadium-argent-oxygène.* Note (*) de MM. **Alfred Deschanvres** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action de l'argent sur l'oxyde de vanadium V_2O_5 conduit sous vide à deux phases de type $Ag_xV_2O_5$ distinctes de la phase (α) de type V_2O_5.
La composition moyenne de ces phases correspond à $Ag_{0,33}V_2O_5$ et $Ag_{0,7}V_2O_5$.
En présence d'air on obtient les phases : $Ag_{0,33}V_2O_5$, $Ag_2V_4O_{11}$ et $AgVO_3$.
On étudie quelques propriétés chimiques de ces composés.

Pour compléter l'étude des réactions entre oxydes de vanadium et oxydes de cuivre [1], nous avons utilisé à la place du cuivre un métal voisin ne possédant cependant qu'un seul degré d'oxydation usuel : l'argent.

L'oxyde d'argent Ag_2O étant un composé thermiquement instable dans le domaine de température considéré, seules ont été étudiées les réactions entre les oxydes de vanadium et l'argent métallique, soit sous vide, soit en présence d'oxygène. L'argent, comme le cuivre [1], ne réagit ni sur VO_2 ni sur V_2O_3. Avec l'oxyde V_2O_5 on obtient des réactions nombreuses, différentes suivant les conditions opératoires.

En ampoule scellée sous vide, l'argent réagit facilement à 500° sur l'oxyde V_2O_5. En augmentant le nombre x d'atomes d'argent pour une mole de V_2O_5, on obtient deux domaines monophasés séparés par des régions biphasées. L'analyse radiocristallographique ne nous a pas encore permis de mettre en évidence un domaine de solutions solides de l'argent dans l'oxyde V_2O_5. Dès que x atteint quelques atomes pour-cent, on est de façon certaine dans un domaine biphasé constitué par l'oxyde V_2O_5 et une phase (β) dont le domaine d'homogénéité s'étend de $x = 0,17$ à $x = 0,45$; une seconde phase (δ) apparaît alors. La région biphasée $\beta + \delta$ s'étend de $x = 0,45$ à $x = 0,60$, ensuite la phase (δ) est homogène de $x = 0,60$ à $x = 0,80$. Pour les teneurs plus riches en argent, celui-ci subsiste en présence de la phase sans réagir avec elle dans ces conditions.

La phase (β) est la même que celle obtenue par H. Flood [2] et R.P. Ozerov [3] dans d'autres conditions expérimentales : réaction de V_2O_5 sur un sel d'argent comme le nitrate en présence d'air. Dernièrement Hardy [6] vient également de la préparer par action de l'argent sur V_2O_5. Cette phase est analogue aux bronzes alcalins de sodium et de potassium [[4], [5]].

La phase (δ) inconnue auparavant, vient également d'être préparée et identifiée par Hardy [6]. Elle se présente sous la forme d'une poudre bleue foncée.

A l'air pour les teneurs faibles en argent on trouve également la phase (β) qui n'est en effet pas oxydable dans ces conditions. Ensuite on obtient une phase (ε), homogène pour x compris entre 1 et 1,15. L'augmentation de masse au cours de la réaction correspond bien à l'oxydation complète du vanadium et de l'argent. Pour $x = 1$, elle répond à la formule $Ag_2V_4O_{11}$.

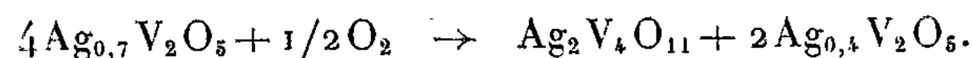
Elle se présente sous la forme de cristaux brillants et bleu clair. Pour les compositions plus riches en argent, on obtient le métavanadate $AgVO_3$, qui correspond encore à une oxydation totale. Ensuite l'argent subsiste et, contrairement au cas du cuivre, on n'observe pas la formation de vanadates plus riches en argent.

L'analyse chimique permet de vérifier le bilan de ces réactions, en mesurant la variation de masse au cours des réactions de formation, en en dosant les quantités totales de vanadium au degré 4 et 5 par le permanganate et le sel de Mohr. Pour ces dosages, les phases précédentes sont dissoutes dans l'acide perchlorique dilué et froid, l'argent est isolé par électrolyse. On vérifie ainsi, à la précision des mesures de masse et des dosages que les réactions de formation des phases (β) et (δ) en ampoule scellée ont lieu avec conservation de la masse et qu'un on vanadium passe du degré d'oxydation 5, au degré d'oxydation 4 par ion argent introduit.

On a vérifié également que les phases (ε) et métavanadate, donnent lieu à une augmentation de masse correspondant à une oxydation totale et qu'elles ne contiennent que du vanadium au degré d'oxydation 5.

Ces différents composés manifestent quelques réactions intéressantes. Ni la phase (β) $Ag_{0,33}V_2O_5$, ni le métavanadate $AgVO_3$ ne semblent se décomposer avant leur fusion. Le liquide obtenu par fusion de (β) perd de l'oxygène à 750° sous vide et donne un mélange d'argent et de VO_2. La phase (δ) présente une décomposition thermique analogue dès 550°, sans fondre et sans phase intermédiaire cristallisée. Enfin la phase (ε) $Ag_2V_4O_{11}$, donne par décomposition thermique à 500° de nouvelles phases en cours d'isolement.

On a déjà vu que la phase (β) $Ag_{0,33}V_2O_5$ n'est pas oxydée sous une pression d'oxygène de une atmosphère, avant sa température de fusion. Par contre, la phase (δ) subit dès 500°C une oxydation complexe qui donne un mélange des deux phases (β) et (ε)



$$4\,Ag_{0,7}V_2O_5 + 1/2\,O_2 \rightarrow Ag_2V_4O_{11} + 2\,Ag_{0,4}V_2O_5.$$

Cette réaction est remarquable et explique que les précédents travaux effectués en présence d'air n'aient pas permis d'isoler la phase (δ).

(*) Séance du 2 novembre 1964.

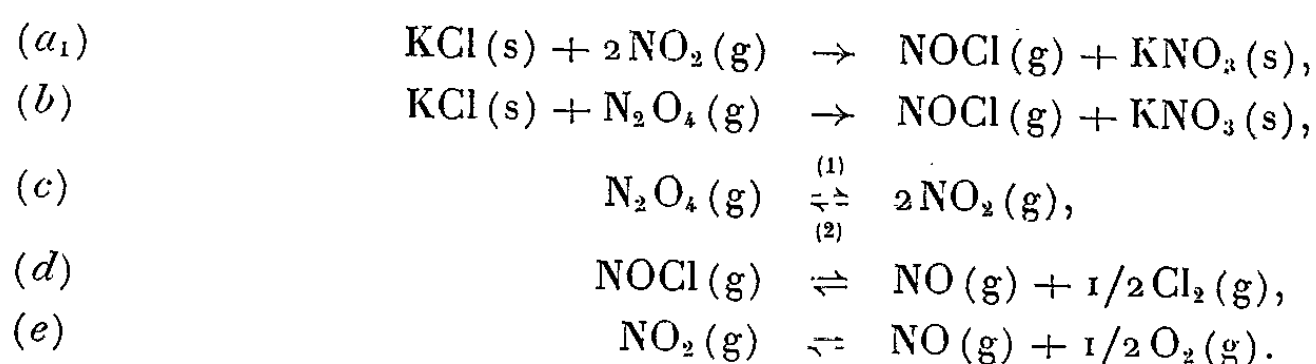
(1) A. DESCHANVRES et B. RAVEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, (à paraître).
(2) H. FLOOD, TH. KROG et H. SORUM, *Td. Kjemi. Berg. Metall.*, 3, 1946, p. 32.
(3) R. P. OZEROV, *Zhur. Neorg. Khin*, 4, 1959, p. 1047.
(4) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 695.
(5) V. V. ILLARIANOV et R. P. OZEROV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 777.
(6) A. HARDY, J. GABY, A. CASALAT et M. POUCHARD, *Colloque international de Bordeaux*, 1964.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure de nitrosyle sur le nitrate de potassium.* Note (*) de MM. **André Hatterer** et **Georges Constant**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction $NOCl(g) + KNO_3(s) \rightarrow KCl(s) + 2NO_2(g)$ est cinétiquement et thermodynamiquement favorisée par élévation de température. Expérimentalement, elle est mise en évidence à partir de 130°C et étudiée entre 150 et 275°C sous 2,75 atm.

La réactivité du bioxyde d'azote (mélange NO_2-N_2O_4) sur le chlorure de potassium a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Les principales réactions à considérer sont les suivantes :



(a_1) $KCl(s) + 2NO_2(g) \rightarrow NOCl(g) + KNO_3(s)$,

(b) $KCl(s) + N_2O_4(g) \rightarrow NOCl(g) + KNO_3(s)$,

(c) $N_2O_4(g) \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g)$,

(d) $NOCl(g) \rightleftharpoons NO(g) + 1/2\,Cl_2(g)$,

(e) $NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + 1/2\,O_2(g)$.

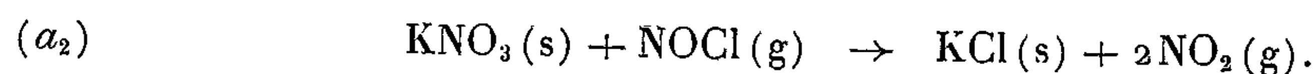
D'après un examen critique [1] des diverses données bibliographiques, la réversibilité de la réaction (a_1), dite de Whittaker [2]-Mirkin [3], n'a jamais été signalée. Elle est cependant théoriquement possible [1] et pratiquement connue pour le sel de sodium [4].

Les conditions optimales d'une étude expérimentale peuvent être établies [5] d'après les variations d'enthalpie libre associées aux réactions (a_1), (b), (c), (d), (e) sous la pression unité (ΔG_T^0) et à la réaction (a_1) sous différentes pressions (ΔG_T^P), à diverses températures (T°K). Pour ce faire, nous avons utilisé les relations courantes de la thermodynamique des processus réversibles, avec les valeurs numériques des grandeurs C_p^T, $\Delta H^f_{298,15}$ et $\Delta S^0_{298,15}$ relevées dans les tables [(6), (7), (8)].

Le diagramme $\Delta G_T^0 = f(T)$, reproduit sur la figure 1, est limité au point d'ébullition du dioxyde d'azote sous la pression atmosphérique (21,04°C) et au point de fusion du nitrate de potassium [334,3°C selon (8)].

Thermodynamiquement, la réaction (b) est favorisée par le chauffage, mais nécessairement limitée en température par l'équilibre (c) sous la pression atmosphérique.

La réaction (a_1), qui peut être considérée comme une résultante $(b + c_2)$, apparaît nettement défavorisée par l'élévation de température et la diminution de pression. Elle peut donc s'inverser selon



(a_2) $KNO_3(s) + NOCl(g) \rightarrow KCl(s) + 2NO_2(g)$.

Cette réaction, cinétiquement concevable selon un mécanisme simple [1], doit donc être observée au-delà de la température ordinaire ($\Delta G_T^0 = +\,5{,}3$ kcal à 21°C et $\Delta G_T^0 < 0$ à partir de 160°C). Dans le domaine choisi, la disso-

ciation thermique des deux gaz [NO_2 et NOCl selon (*d*) et (*e*)] n'interviendra pratiquement pas [1].

L'étude expérimentale est faite sur des systèmes hétérogènes isolés dans des tubes en verre pyrex scellés. Ces tubes comportent un réservoir

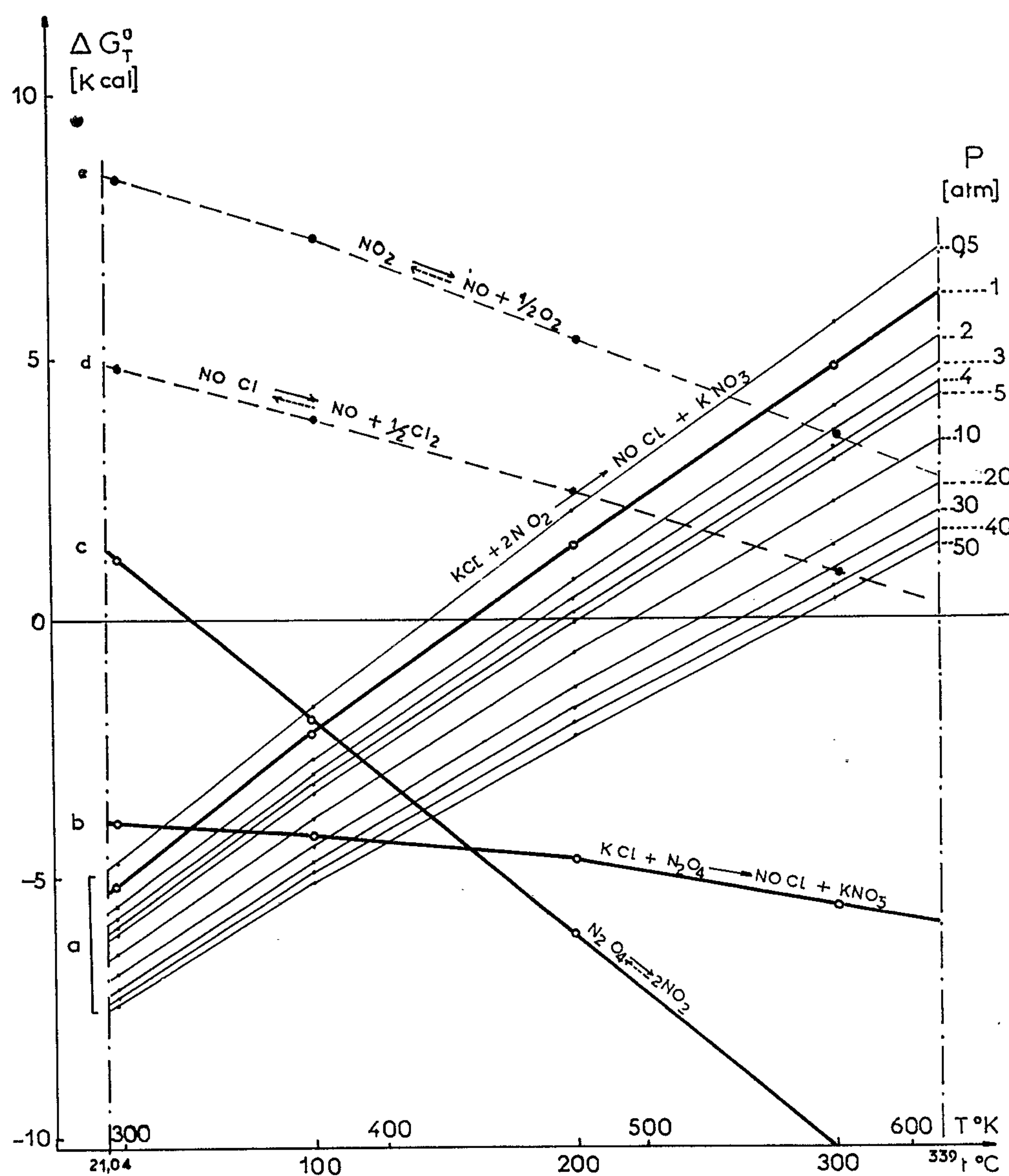


Fig. 1. — Action du bioxyde d'azote sur le chlorure de potassium : diagramme d'enthalpie libre.

à chaque extrémité : le premier contient le chlorure de nitrosyle liquide [9] à la température $t_1 = 20°C$, le second le nitrate de potassium solide [10] chauffé à une température $t_2 > t_1$. Lorsque la teneur en NO_2-N_2O_4 reste faible, la pression de travail est définie par la tension de vapeur de NOCl liquide en excès à 20°C, soit 2,75 atm [11].

Le mélange de sel solide finalement séparé est soigneusement dégazé sous 10^{-5} torr à 25°C, puis à 200°C pour éliminer les gaz adsorbés. Il est ensuite soumis aux analyses chimique (micropotentiométrie du chlorure) et radiocristallographique (diffraction Debye-Scherrer).

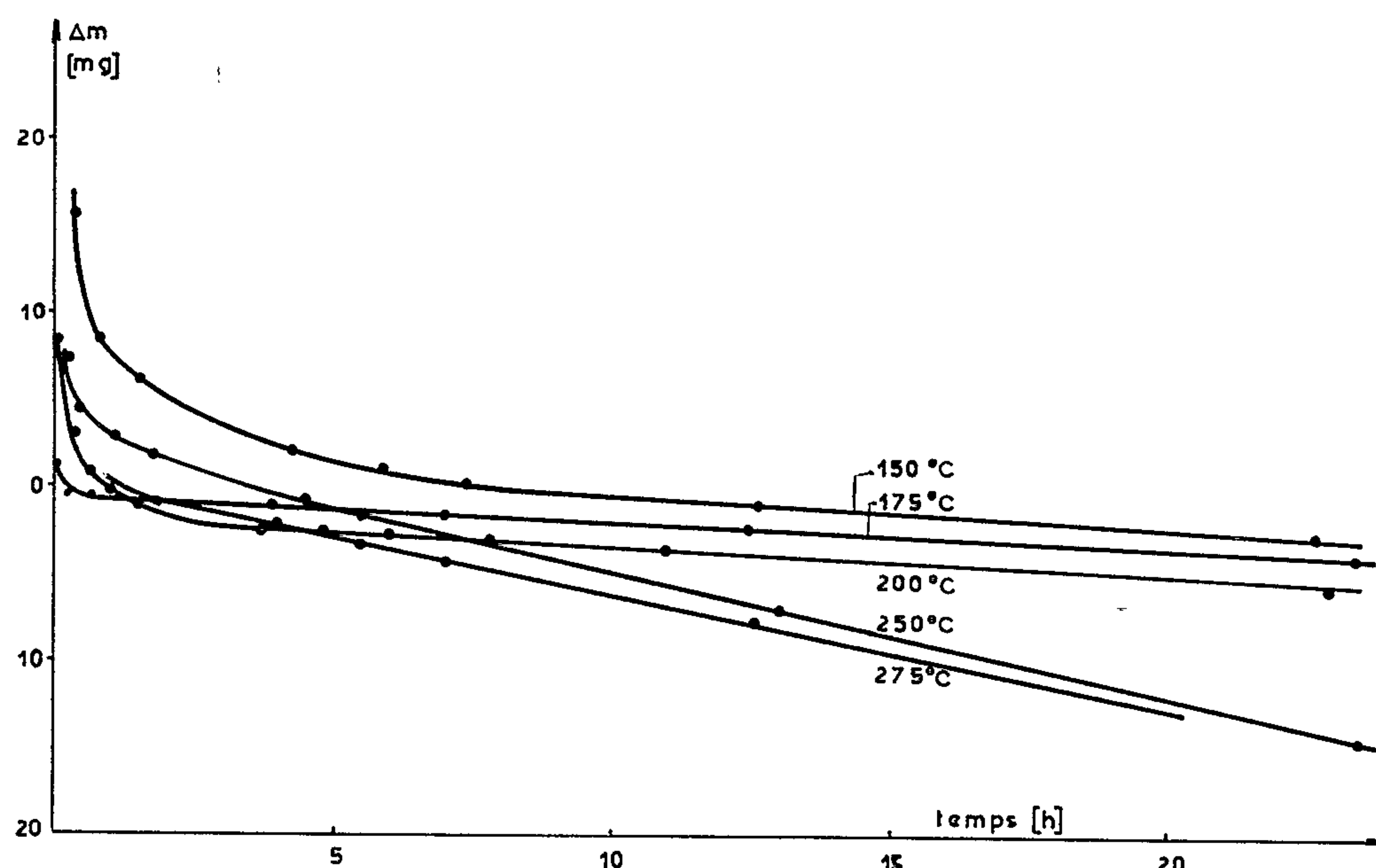


Fig. 2. — Action du chlorure de nitrosyle sur le nitrate de potassium : thermogrammes de l'étude polytherme isobare, 2,75 atm.

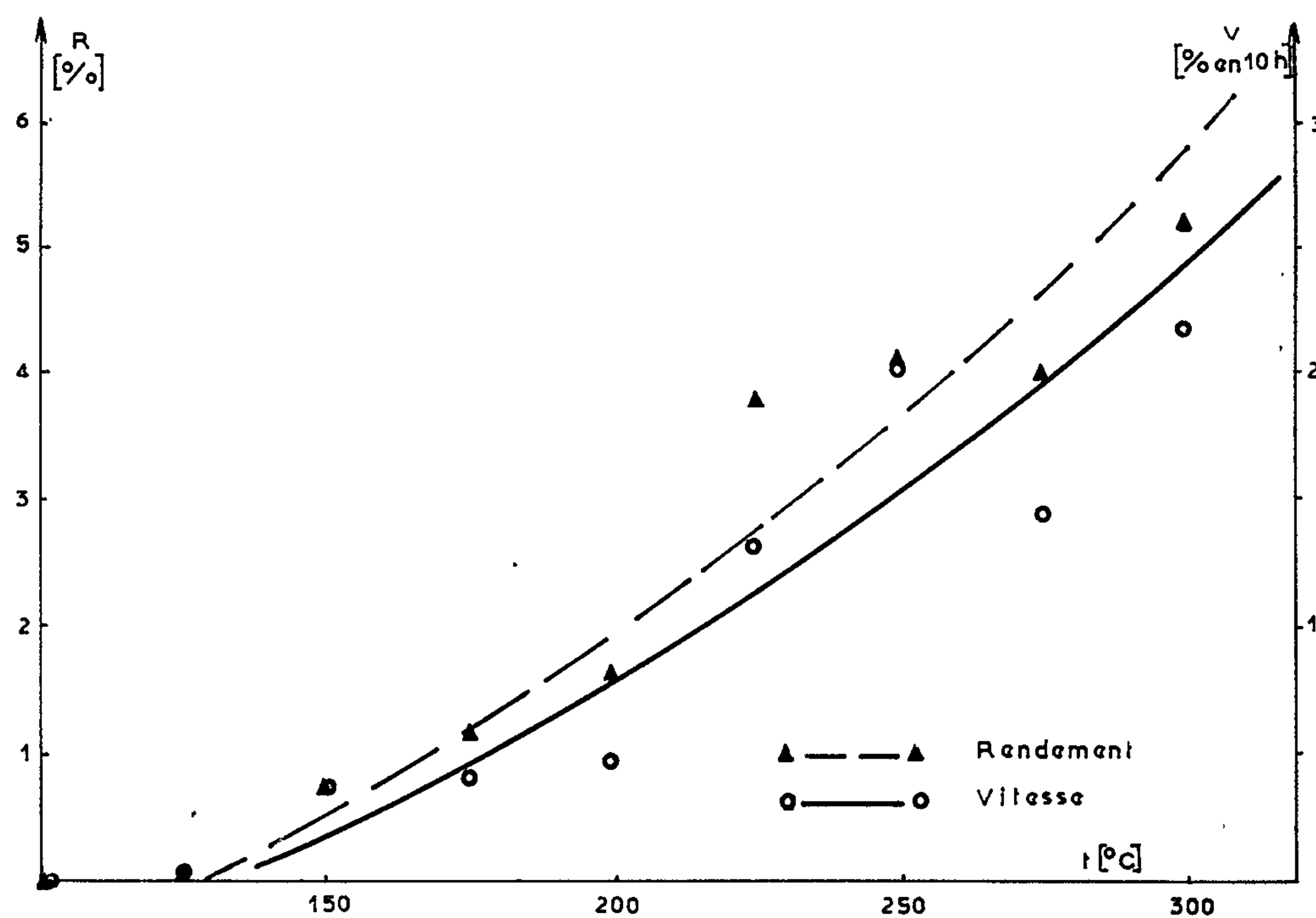


Fig. 3. — Action du chlorure de nitrosyle sur le nitrate de potassium : étude polytherme isobare, 2,75 atm.

Dans les conditions choisies, le taux de transformation du nitrate en chlorure est nul après un mois à 25°C, mais atteint 1,74 % en 3 h ou 2,7 % en 25 h à 300°C.

Un montage simple de thermogravimétrie différentielle ([12]), associé à un dispositif original de mise en communication des deux réservoirs du tube ([13]), a permis de suivre les variations de masse Δm du sel solide en fonction du temps, à diverses températures. D'après les courbes groupées sur la figure 2, les phénomènes physicochimiques impliqués par l'équation (a_2) évoluent avec une vitesse globale v, constante après quelques heures.

D'après les courbes (*fig.* 3), donnant le taux de transformation après 24 h (R) ou la vitesse de réaction (v) en fonction de la température, la réaction est nettement détectée à partir de 130°C environ ($\Delta G^{2,75}_{403} = +1,9$ kcal).

Au-delà de 225°C, le frittage puis la fusion du mélange des sels solides empêche la diffusion des réactifs gazeux et explique l'allure des courbes (*fig.* 2), ainsi que la dispersion des points (*fig.* 3).

En conclusion, la réaction (a_1) est effectivement réversible et doit donc être écrite



$$(a) \qquad KCl(s) + 2NO_2(g) \rightleftharpoons NOCl(g) + KNO_3(s).$$

Ces observations nous amènent à poursuivre l'étude des réactions (a) et (b) dans des conditions variées.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) G. CONSTANT, *Thèse*, Strasbourg, 1964.

(2) C. W. WHITTAKER, F. O. LUNDSTROM et A. R. MERTZ, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1931, p. 1410.

(3) I. A. MIRKIN, *J. Chem. Ind.* (U. R. S. S.), 8, 1931, p. 351.

(4) Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H. Fr. 770.459, 1934.

(5) A. HATTERER et G. CONSTANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1181.

(6) *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Ohio (U. S. A.), 41e éd., 1959-1960.

(7) *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Mc Graw-Hill Book Co, New-York, 1930.

(8) *Landolt Bornstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, Springer Verlag, Berlin, 1961, II. Band, 4 Teil.

(9) Préparé par la réaction (a_1); sa pureté atteint 97,5 % (± 2,5 % en NO_2-N_2O_4).

(10) Produit cristallisé commercial, qualité P. A. préalablement broyé et tamisé, puis séché dans l'appareil sous 10^{-5} torr à 300°C durant 48 h.

(11) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, X, 1956, p. 345.

(12) A. HATTERER et H. KESSLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 404.

(13) A. HATTERER, G. CONSTANT, F. FISCHER et M. THÉVENIN (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
École Supérieure de Chimie,
24, *quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude chimique et cristallographique de l'acide thioborique.* Note (*) de MM. **Daniel Thomas** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

La décomposition de l'acide métathioborique est utilisée pour la préparation du sulfure de bore B_2S_3. L'acide est isolé sous forme $(HBS_2)_3$ par cristallisation ou sublimation. La maille monoclinique $a = 13{,}97$ Å, $b = 4{,}125$ Å, $c = 17{,}57$ Å, $\beta = 115^o\,05'$ appartient au groupe de symétrie $C_{2h}^5 - P\,2_1/c$. La structure est supposée identique à celle de $(BSBr)_3$.

Dans le but d'étudier les combinaisons du sulfure de bore et des sulfures métalliques, nous nous sommes intéressés aux diverses préparations de B_2S_3. Hagenmüller et Chopin [1] recommandent l'action du gaz sulfhydrique dilué dans l'hydrogène sur le bore entre 600 et 900°. Outre que la réaction est lente, le produit obtenu, essentiellement HBS_2, est toujours légèrement souillé de soufre. L'action du soufre sur le bore en tube scellé est toujours incomplète car, comme le signale Kamsu-Kom [2] le sulfure de bore produit forme une couche protectrice qui interdit la propagation de la réaction. Notons qu'il n'en va pas de même lorsqu'on prépare un sulfure double de bore et d'un métal en utilisant le mélange $2B + 3S$: dans ce cas le sulfure de bore déjà formé se combine au sulfure métallique et la combinaison du bore et du soufre est ainsi totale. Nous avons préféré utiliser la décomposition de l'acide métathioborique HBS_2, préparé suivant la méthode de Stock et Poppenberg [3], par action, vers 55°, d'un courant de gaz sulfhydrique soigneusement desséché sur BBr_3 en solution sulfocarbonique. Au terme de la réaction (environ 12 jours), l'acide se trouve en solution dans CS_2, le résidu est composé de sulfure de bore et d'acide qu'on ne parvient pas à mettre en solution, même par extraction au soxhlet. HBS_2 est ensuite extrait par cristallisation à —40° sous courant de H_2S. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle est de basse température, la pollution par le soufre n'est donc pas à craindre et elle fournit un composé qu'il est possible de purifier éventuellement par recristallisation dans le sulfure de carbone. La pureté du produit est vérifiée en dosant le bore par alcalimétrie et le soufre sous forme de sulfate après oxydation en flacon fermé par H_2O_2 en milieu alcalin.

L'acide thioborique est un solide blanc qui se sublime sans décomposition dès 200° dans un courant de gaz sulfhydrique. Cette propriété permet de séparer l'acide dans le résidu insoluble de la préparation. Sous vide de 10^{-2} mm de mercure, une partie de l'acide distille à 100°, le reste se transforme en sulfure de bore. Le spectre infrarouge présente deux bandes d'absorption dédoublées, l'une à 9,56 et 9,77 μ, l'autre à 11,29 et 11,49 μ. Cette dernière se trouve dans la région généralement admise pour la liaison SH.

HBS_2 est violemment décomposé par l'eau et il est nécessaire de le manipuler en atmosphère sèche. La décomposition en sulfure de bore a été étudiée thermogravimétriquement sous courant d'azote désséché. Le départ de H_2S est déjà sensible à température ordinaire (en 3 h, 7 % du H_2S total sont disparus), il devient brutal à 95°. La diminution de poids correspond à la perte théorique de 1 mol de H_2S pour 1 mol d'acide. Lorsqu'on opère sur de grosses quantités, la thermolyse est réalisée sous vide. Il est alors nécessaire de prolonger l'effet de la température, car les dernières traces de gaz sulfhydrique sont difficiles à éliminer; ici encore, le sulfure de bore protège l'acide restant de la décomposition.

Le dosage du sulfure de bore montre qu'il s'agit d'un produit très pur. C'est une poudre blanche, ne présentant aucun caractère cristallin aux rayons X. Le spectre infrarouge ne possède aucune bande d'absorption entre 2 et 15 μ. La sublimation dans un courant d'azote commence à 530°. Sous vide, elle est légère à 570° et devient rapide à 650°. Dans le gaz sulfhydrique, elle est notable dès 300°. Enfin, l'oxydation conduit quantitativement à l'oxyde borique.

Une étude cristallographique a été faite sur une aiguille monocristalline d'acide thioborique obtenue par sublimation dans un courant de H_2S. L'échantillon est placé dans un capillaire de Lindemann pour éviter son hydrolyse. Les diagrammes de Laüe en transmission indiquent un seul axe de symétrie binaire orienté suivant l'axe de l'aiguille. On trouvera dans le tableau ci-dessous les résultats d'une étude systématique menée sur chambre de Weissenberg par la méthode d'équi-inclinaison. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par Zvonkova ([4]) qui a élucidé la structure du composé $(BSBr)_3$.

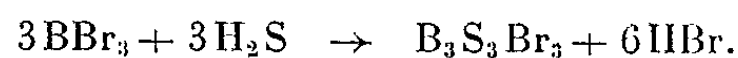
		Dimensions de la maille (Å).					Nombre de	Densité	
Formule.	Système.	a.	b.	c.	Angle β.	Groupe spatial.	molécules.	exp.	calc.
$(BSBr)_3$.	Mono-clinique	13,99	4,12	17,84	116°	C_{2h}^5-$P2_1/c$	4	2,60	2,64
$(BS_2H)_3$.	»	13,97	4,125	17,57	115° 05′	C_{2h}^5-$P2_1/c$	4	1,68	1,65

L'analogie de nos résultats et de ceux de Zvonkova conduit à penser qu'il s'agit de deux composés de structures identiques. Aussi avons-nous attribué à l'acide thioborique la formule trimère $(HBS_2)_3$ ou $B_3S_3(SH)_3$. Une telle hypothèse est d'autant plus vraisemblable que les rayons ioniques du brome et du radical SH, qui occuperaient les mêmes positions dans la molécule, sont très voisins : $R_{Br^-} = 1,95$ Å, $R_{SH^-} = 1,99$ Å. La différence d'électronégativité de ces deux ions doit cependant entraîner de légères variations des angles et des distances interatomiques. Il reste que la molécule $(HBS_2)_3$ a la forme d'un hexagone, résultat déjà acquis par Goubeau à la suite d'une étude par effet Raman.

L'acide obtenu par cristallisation de la solution sulfocarbonique et le produit fondu ou sublimé possèdent le diagramme de poudre. On trouvera ci-dessous l'indexation des premières raies du cliché D. S.

h, k, l.	I.	$\frac{1}{d^2}$ (Å^{-2} calc).	$\frac{1}{d^2}$ (Å^{-2} tr).
$\bar{1}$ 0 2	mf	0,013 63	0,013 62
0 0 2	f	0,015 80	0,015 79
$\bar{2}$ 0 2	tf	0,023 94	0,024 03
2 0 0	f	0,024 91	0,024 94
1 0 2	mf	0,030 43	0,030 42
$\bar{3}$ 0 2	ttf	0,046 71	0,046 86
$\bar{2}$ 0 4	mF	0,054 54	0,054 86
3 0 0	f	0,056 02	0,056 27
2 0 2	mF	0,057 54	0,057 67
0 1 1	tf	0,062 71	0,062 65
$\bar{1}$ 1 1	F	0,064 74	0,064 78
1 1 1	F	0,073 14	0,072 78
0 1 2	f	0,074 56	0,074 56
$\bar{2}$ 1 1	TF	0,079 25	0,079 46
2 1 0	F	0,083 70	0,083 71
0 1 3	mF	0,094 31	0,094 33
2 1 1	tf	0,096 05	0,096 45
$\bar{3}$ 1 1	mF	0,106 13	0,106 13
1 1 3	mf	0,113 14	0,113 16
2 1 2	f	0,116 30	0,116 43
0 1 4	F	0,121 96	0,121 98
$\bar{1}$ 0 6	F	0,123 23	0,123 83
5 0 2 }	F	{ 0,129 67	0,130 64
3 1 1 }		{ 0,131 33	–

La préparation de l'acide thioborique, bien que menée à basse température, fournit donc le trimère. Si l'on retient l'affirmation de Stock et Poppenberg ([5]) qui ont isolé dans le premier stade de la réaction un composé d'addition de formule brute B_2S_3, BBr_3 (qui est précisement le composé de Zvonkova), les équations de la réaction ne font pas apparaître le dimère isolé par Stock et Poppenberg ([3]), puis Wiberg et Sturm ([6]) :



$$3BBr_3 + 3H_2S \rightarrow B_3S_3Br_3 + 6HBr.$$

L'action prolongée de H_2S provoque ensuite la substitution du brome par le radical sulfhydrile



$$B_3S_3Br_3 + 3H_2S \rightleftharpoons B_3S_3(SH)_3 + 3HBr,$$

l'équilibre étant difficilement déplacé vers la droite.

Le trimère apparaît ainsi comme le terme normal de la réaction, le passage à la variété dimère s'effectuant dans des conditions de dilution et de température bien déterminées.

Enfin, l'élimination de H_2S entre les radicaux SH des molécules cycliques pourrait conduire à une structure polygonale de B_2S_3, analogue à celle

de B_2O_3 vitreux, qui expliquerait le caractère amorphe du sulfure de bore obtenu par thermolyse de $(HBS_2)_3$.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) P. HAGENMÜLLER et F. CHOPIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2259.

(2) J. KAMSU-KOM, *Thèse*, Paris, 1964.

(3) STOCK et POPPENBERG, *Ber.*, 34, 1901, p. 399.

(4) Z. V. ZVONKOVA, *Soviet Physics-Crystallography*, 3, 1958, p. 569.

(5) STOCK et POPPENBERG, *Ber.*, 34, 1901, p. 3039.

(6) WIBERG et STURM, *Angew Chem.*, 67, 1955, p. 483.

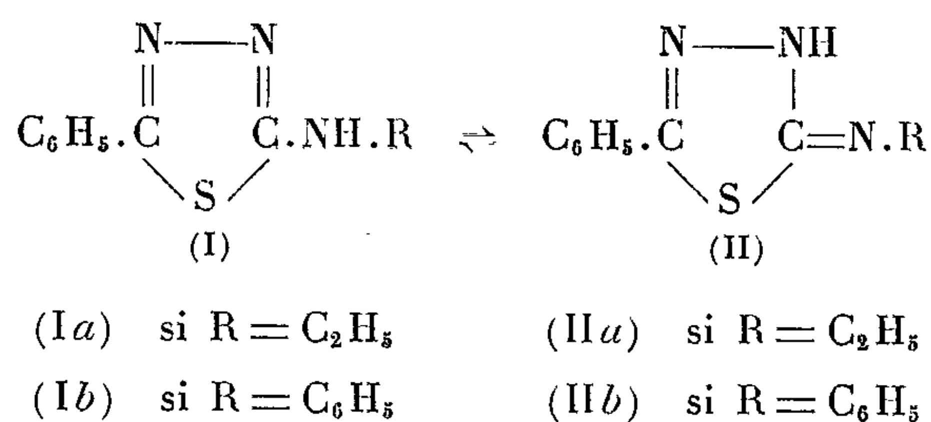
(Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phényl-5 phénylamino-2 thiadiazole-1.3.4 ⇌ phényl-5 phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4.* Note de MM. **Jacques Menin, Jean-François Giudicelli** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs comparent les pKa du phényl-5 phénylméthylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (III) d'une part, et de la phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (IV) d'autre part, à celui du phényl-5 phénylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (I *b*) ⇌ phényl-5 phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (II *b*), et constatent qu'en milieu aqueux la forme amino (I *b*) est prédominante. Ils en concluent que dans l'équilibre (I) ⇌ (II) la forme amino (I) prédomine en milieu aqueux, quelle que soit la nature, aliphatique ou aromatique, du radical R.

Testa et coll. ont montré [1], que dans l'équilibre tautomère phényl-5 alcoylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (I *a*) ⇌ phényl-5 alcoylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (II *a*), la forme amino (I *a*) prédomine.

D'autre part, il a été établi [[2], [3]] que la forme amino prédomine dans les équilibres tautomères : phényl-5 alcoylamino-2 oxazolinones-4 ⇌ phényl-5 alcoylimino-2 oxazolidinones-4 et phényl-5 alcoylamino-2 thiazolinones-4 ⇌ phényl-5 alcoylimino-2 thiazolidinones-4, et que c'est la forme imino qui devient prépondérante lorsque, dans ces deux équilibres, on substitue sur l'azote exocyclique le radical phényle au radical alcoyle.



(I*a*) si $R = C_2H_5$ (II*a*) si $R = C_2H_5$

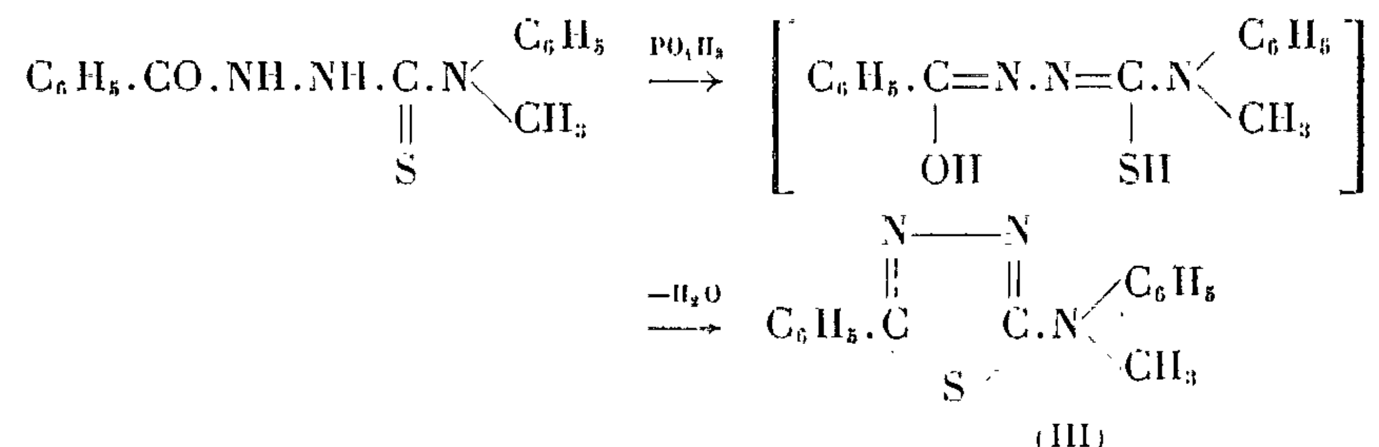
(I*b*) si $R = C_6H_5$ (II*b*) si $R = C_6H_5$

L'étude de l'influence de cette substitution, dans le cas de l'équilibre tautomère (I) ⇌ (II) [4], fait l'objet de la présente Note.

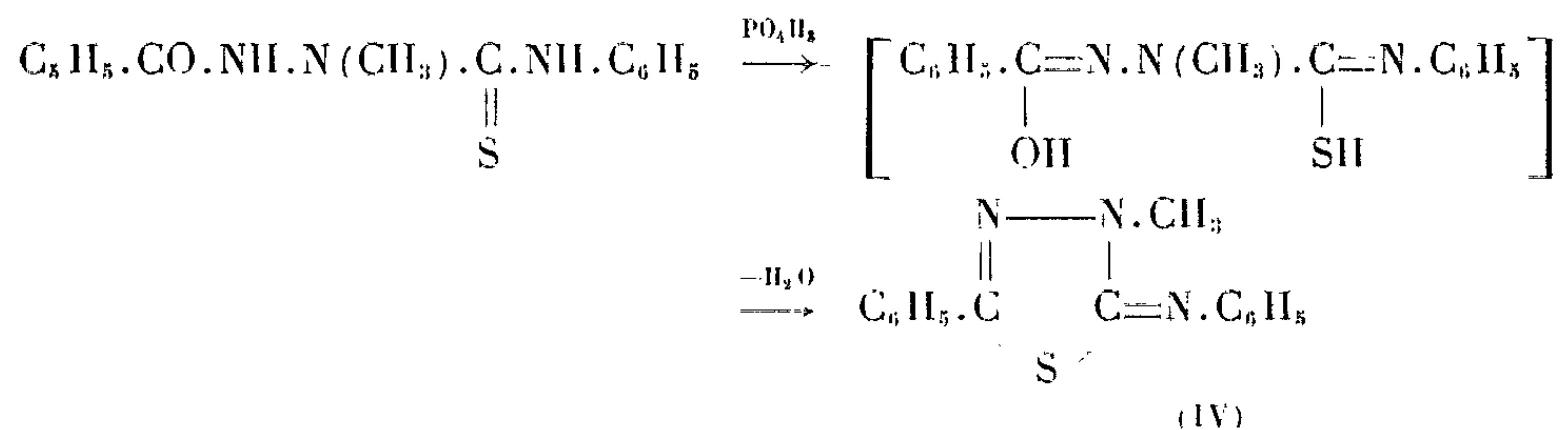
A cet effet, nous avons synthétisé deux substances modèles, dont la structure est irréfutable : le phényl-5 phénylméthylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (III) et la phényl-5 méthyl-3 phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (IV).

Le phényl-5 phénylméthylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (III) (F 78-80°; analyse : $C_{15}H_{13}N_3S$, calculé %, C 67,41; H 4,87; N 15,73; S 11,98; trouvé %, C 67,40; H 4,90; N 15,70; S 11,87; poudre microcristalline blanche) a été obtenu en cyclisant la benzoyl-1 phénylméthyl-4.4

thiosemicarbazide ([8]) par chauffage dans l'acide phosphorique à 120°, selon la méthode décrite par Hoggarth ([9]).



La phényl - 5 méthyl - 3 phénylimino - 2 Δ_4 - thiadiazoline - 1.3.4 (IV) (F 79-81°; analyse : $C_{15}H_{13}N_3S$, calculé %, C 67,41; H 4,87; N 15,73; S 11,98; trouvé %, C 67,52; H 4,98; N 15,80; S 11,86; poudre micro-cristalline jaune) a été préparée par la même méthode ([9]) en cyclisant la benzoyl-1 méthyl-2 phényl-4 thiosemicarbazide ([8]).



Quant au composé (I *b*) ⇌ (II *b*), déjà décrit par de nombreux auteurs [([5]), ([6]), ([10]), ([11])], nous l'avons préparé soit par cyclisation de la benzoyl-1 phényl-4 thiosemicarbazide selon Hoggarth ([9]) (F 198°), soit en oxydant la benzal-1 phényl-4 thiosemicarbazone par le chlorure ferrique en milieu éthanolique, selon Young et Eyre ([8]) (F 199-200°).

La mesure des pKa ([12]) des trois composés (I *b*) ⇌ (II *b*) (pKa = 1,79), (III) (pKa = 2,10) et (IV) (pKa = 4,14) permet d'établir qu'en milieu aqueux la forme amino (I *b*) prédomine dans l'équilibre (I *b*) ⇌ (II *b*).

Par contre, la comparaison des spectres infrarouges et ultraviolets du composé (I *b*) ⇌ (II *b*) à ceux des composés (III) et (IV) ne fournit aucun renseignement en ce qui concerne la structure du composé (I *b*) ⇌ (II *b*). En outre, aucune des trois substances ne présente de fluorescence.

Nous pouvons donc affirmer que dans l'équilibre (I) ⇌ (II) *la forme amino* (I) *prédomine en milieu aqueux, quelle que soit la nature, aliphatique* ([1]) *ou aromatique, du radical* R.

([1]) E. Testa, G. G. Gallo, F. Fava et G. Weber, *Gazz. chim. ital.*, 88, 1958, p. 812.
([2]) Ch. F. Howell, N. Q. Quinones et R. A. Hardy, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 1686.
([3]) H. Najer, R. Giudicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.
([4]) Dans un récent Mémoire Ramachander et Srinivasan ([5]) affirment avoir préparé les deux formes tautomères (I *b*) et (II *b*) en oxydant la benzal-1 phényl-4 thiosemi-

carbazone d'une part par le chlorure ferrique, suivant Young et Eyre ([6]), pour obtenir le phényl-5 phénylamino-2 thiadiazole-1.3.4 (I *b*), d'autre part par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin, suivant Das et Rout ([7]), pour recueillir la phényl-5 phénylimino-2 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 (II *b*). Nous avons essayé, sans succès, de reproduire cette seconde oxydation. D'ailleurs l'existence de ces deux formes tautomères amino et imino séparées apparaît peu probable. En effet la littérature relative aux études de la tautomérie prototropique amino $\rightleftharpoons$ imino en série hétérocyclique ne mentionne aucun cas semblable.

([5]) G. Ramachander et V. R. Srinivasan, *J. Sc. Industr. Res.*, 21 C, 1962, p. 44.
([6]) G. Young et W. Eyre, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 60.
([7]) K. C. Das et M. K. Rout, *J. Sc. Industr. Res.*, 14 B, 1955, p. 98.
([8]) H. Najer, J. Menin et J. F. Giudicelli, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2868.
([9]) E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1165.
([10]) G. Pulvermacher, *Ber.*, 27, 1894, p. 622.
([11]) W. Marckwald et A. Bott, *Ber.*, 29, 1896, p. 2914.
([12]) Les mesures des pKa ont été effectuées par M. J. Armand, Faculté des Sciences, Paris, sur un spectrophotomètre « Unicam SP 800 » à double faisceau dans des cellules en silice de 1 cm d'épaisseur, à 20°. Les solutions employées, de concentration 10^{-5} M pour les composés (I *b*) $\rightleftharpoons$ (II *b*) et (IV) et 2.10^{-5} M pour le composé (III) ont été préparées par addition d'eau à des solutions mères méthanoliques de concentrations respectives 10^{-3} M pour les deux premiers et 10^{-2} M pour le dernier. La force ionique de ces solutions a été rendue sensiblement constante par addition de chlorure de sodium.

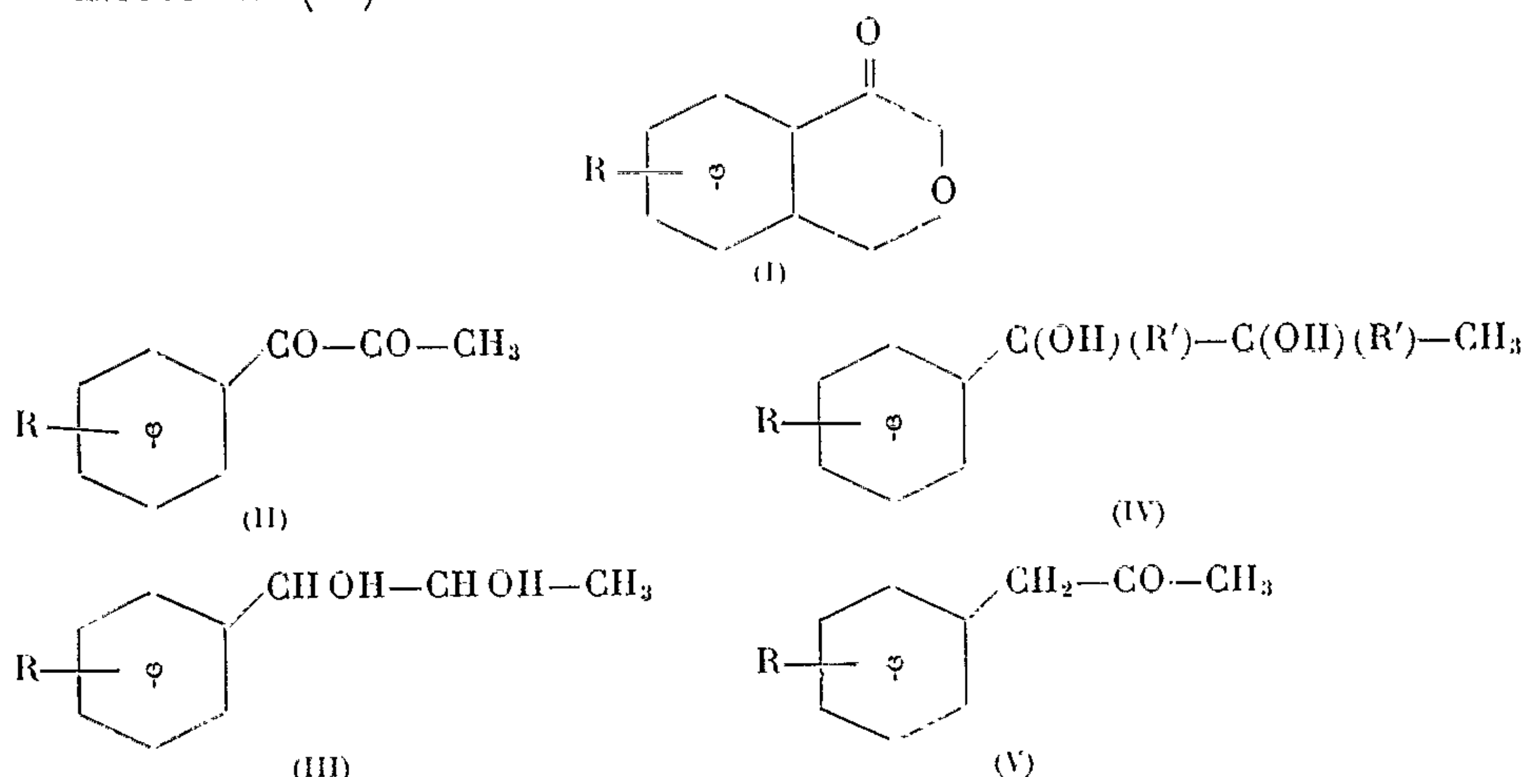
Notons encore qu'en milieu alcalin le composé (I *b*) $\rightleftharpoons$ (II *b*) présente une acidité faible de pKa = 12,76.

(*H. N., 44, avenue de New York, Paris, 16e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la chlorométhylation d'α-cétols primaires aromatiques.* Note (*) de MM. **Jean Colonge**, **Gérard Descotes** et **Michel Fournier**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chlorométhylation d'α-cétols primaires aromatiques conduit à la formation d'α-dicétones.

Une précédente Note ([1]) signalait la formation d'isochromanones-4 (I) par chlorométhylation d'α-cétols aromatiques; de nouvelles investigations nous ont montré qu'il se forme, de façon prépondérante et même univoque des α-dicétones (II) isomères.



En effet, outre les monosemicarbazones et les mono-(dinitro-2.4) phénylhydrazones qu'on peut obtenir, on peut aussi préparer les bis-oximes, les bis-semicarbazones et les bis-(dinitro-2.4) phénylhydrazones de (II); les points de fusion de ces dérivés correspondent à ceux de la littérature.

De plus, le spectre de R. M. N. pour (II, R = H) montre la présence de cinq protons benzéniques (multiplets à 7,92 et $7,41 \cdot 10^{-6}$, référence TMS) et de trois protons sous forme de singlet à $2,41 \cdot 10^{-6}$, correspondant à un groupe méthyle voisin d'un groupe carbonyle. Par ailleurs, les spectres infrarouges de (II) présentent deux bandes d'absorption à 1720 et 1682 cm^{-1} caractéristiques des groupes carbonyle non conjugués et conjugués d'une α-dicétone dissymétrique.

Enfin, la réduction catalytique ou par l'hydrure d'aluminium et de lithium conduit aux α-glycols bisecondaires (III) et l'action des composés organomagnésiens aux α-glycols bitertiaires (IV).

Les glycols précédemment obtenus ([1]) ne résultent donc pas de l'hydrogénolyse du cycle isochromannique et leur déshydratation, en milieu acide, permet d'obtenir les cétones (V).

Les structures des composés isomères antérieurement décrits ([1]) ne sont donc pas correctes et, ne peuvent être prises en considération, que celles données ci-dessous :

Phényl-1 *propanedione*-1.2, $C_9H_8O_2$ (II, R = H) : Liquide jaune verdâtre. $É_{14}$ 99°; d_4^{25} 1,098; n_D^{25} 1,5314; composé déjà décrit ([2]); *bis-semicarbazone* (alcool dilué), F 227° ([2]); *bis-(dinitro*-2.4) *phénylhydrazone* (acétate d'éthyle), F 254° ([3]).

p-tolyl-1 *propanedione*-1.2, $C_{10}H_{10}O_2$ (II, R = CH_3) : Liquide jaune verdâtre; $É_{16}$ 120°; d_4^{25} 1,072; n_D^{25} 1,534; *dioxime* (alcool dilué), F 250° ([4]).

Phényl-1 *propanediol*-1.2, $C_9H_{12}O_2$ (III, R = H) : Cristaux (benzène), F 90°,5 ([5]).

p-tolyl-1 *propanediol*-1.2, $C_{10}H_{14}O_2$ (III, R = CH_3) : Cristaux (éther de pétrole), F 85°.

Phényl-2 *méthyl*-3 *butanediol*-2.3, $C_{11}H_{16}O_2$ (IV, R = H, R' = CH_3) : solide (hexane), F 82°,5 ([6]).

p-Tolyl-2 *méthyl*-3 *butanediol*-2.3, $C_{12}H_{18}O_2$ (IV, R = R' = CH_3); Cristaux (hexane), F 84°,5.

Phényl-1 *propanone*-2 $C_9H_{10}O_2$ (V, R = H) : Liquide, E_{13} 91°; *semicarbazone* (alcool dilué); F 196° ([7]).

p-Tolyl-1 *propanone*-2, $C_{10}H_{12}O_2$ (V, R = CH_3) : Liquide, $É_1$ 80°; semicarbazone (alcool), F 160° ([8]).

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) J. Colonge, G. Descotes et M. Fournier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4083.
([2]) I. Temikova et N. Kropacheva, *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 6901.
([3]) W. Lynn et J. English, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4884.
([4]) G. Ponzio et V. Bernardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 53, 1923, p. 813.
([5]) Th. Zincke et K. Zahn, *Ber.*, 43, 1910, p. 852.
([6]) Leprin, *Chem. Zentralb.*, 1912, II, p. 2081.
([7]) M. Tiffeneau, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1538.
([8]) I. Temikova et I. Veksler, *Chem. Abstr.*, 44, 1950, p. 1056.

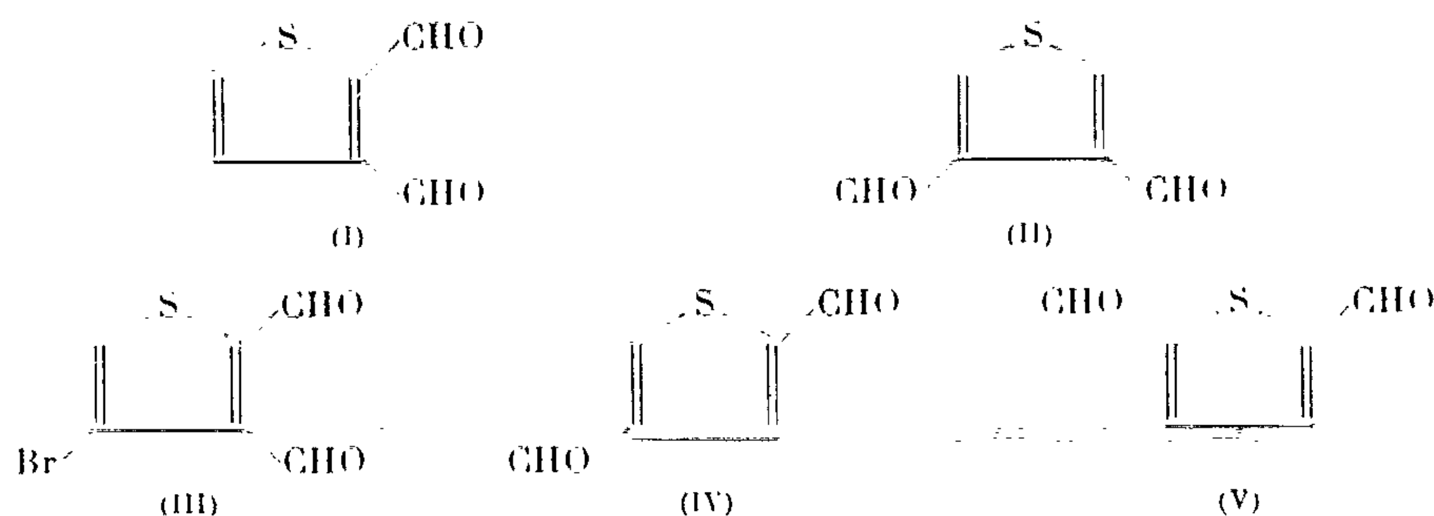
(*Faculté des Sciences, Chimie organique*, 1, *rue Raulin* et *École Supérieure de Chimie industrielle*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des dialdéhydes thiophéniques.* Note (*) de MM. **Max Robba, Robert C. Moreau** et **Bernard Roques**, présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation des quatre dialdéhydes isomères dérivés du thiophène et du bromo-4 thiophène dialdéhyde-2.3.

La synthèse du thiophène dialdéhyde-2.3 (I) et du thiophène dialdéhyde-3.4 (II) a été réalisée en vue d'une étude de leur cyclisation en thiéno[2.3-*d*] et thiéno[3.4-*d*] pyridazines [(1), (2)]. La méthode a été étendue aux deux autres dialdéhydes thiophéniques déjà obtenus par d'autres procédés [(3), (4), (5)] ainsi qu'au bromo-4 thiophène dialdéhyde-2.3 (III).

Les matières premières utilisées sont les dérivés dibromés ou diiodés du thiophène; le traitement par le *n*-butyl lithium et la formylation par le diméthylformamide conduisent aux thiophène dialdéhydes. Les thiophène dialdéhydes-2.4 (IV), 2.5 (V) et 3.4 (II) sont obtenus à partir des dérivés diiodés correspondants



Thiophène dialdéhyde-2.4 (IV). — La réaction d'interconversion halogène-métal est faite sur le diiodo-2.4 thiophène pendant 2 h à — 35°; après formylation on hydrolyse et extrait à l'éther; cristaux blancs purifiés par sublimation sous 0,01 mm, F 81°, solubles dans le chloroforme et le méthanol. Analyse : $C_6H_4O_2S$, calculé %, C 51,41; H 2,87; O 22,83; S 22,87; trouvé %, C 51,20; H 2,40; O 23,00; S 22,75. Spectre infrarouge (KBr) : une bande >CO à 1665 cm^{-1} et une bande >CO à 1692 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. : un signal à $8,27.10^{-6}$ (proton en 3), un signal à $8,59.10^{-6}$ (proton en 5), un signal à $10,07.10^{-6}$ (protons aldéhydiques).

Thiophène dialdéhyde-2.5 (V). — Le diiodo-2.5 thiophène est ajouté à — 55° à une solution éthérée de *n*-butyl lithium; on agite 1 h à cette température et ajoute le diméthylformamide en solution éthérée; on

hydrolyse et extrait à l'éther. Cristaux blancs, F 114°. Spectre infrarouge (KBr) : une seule bande $\rangle$CO forte et large à 1665 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. : un singulet à $7{,}87.10^{-6}$ (deux protons en β du thiophène); un singulet à $10{,}03.10^{-6}$ (deux protons aldéhydiques).

Thiophène-dialdéhyde-3.4 (II). — La réaction d'interconversion est faite pendant 1 h à — 60° et la formylation pendant quelques heures à cette même température. On hydrolyse et extrait à l'éther. On purifie par cristallisation dans l'éther et sublimation sous 0,01 mm. Cristaux, F 81°, solubles dans le méthanol et l'éthanol. Analyse : $C_6H_4O_2S$, calculé %, C 51,41; H 2,87; S 22,87; trouvé %, C 51,58; H 3,02; S 22,76. Spectre infrarouge (KBr) : une seule bande $\rangle$CO forte, très large à 1678 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. : un singulet à $8{,}35.10^{-6}$ (deux protons en α du thiophène); un singulet à $10{,}40.10^{-6}$ (deux protons aldéhydiques). Mono-dinitro-2.4 phényl-hydrazone, cristaux rouges, F 310° (déc.), calculé %, N 17,49; trouvé %, N 17,70.

Traité par le *n*-butyl lithium dans des conditions analogues, le diiodo-2.3 thiophène n'échange que son halogène en position 2 pour conduire à l'iodo-3 thiophène aldéhyde-2. Le thiophène dialdéhyde-2.3 (I) a été préparé à partir du dibromo-2.3 thiophène; il se forme en même temps du bromo-3 thiophène aldéhyde-2. L'action du *n*-butyl lithium sur le dibromo-3.4 thiophène donne des résultats différents : un des halogènes ne se prête pas à la réaction d'interconversion tandis qu'il y a métalation en α du thiophène et l'on aboutit au bromo-4 thiophène dialdéhyde-2.3 (III).

Iodo-3 *thiophène aldéhyde*-2. — La réaction d'interconversion est faite pendant 1 h à — 50°; après formylation par le diméthylformamide, on hydrolyse et extrait. Cristaux blancs, sublimables sous 0,01 mm, F 81°. Analyse : C_5H_3IOS, calculé %, C 25,26; H 1,26; I 53,34; S 13,41; trouvé %, C 25,46; H 1,29; I 53,28; S 13,35. Spectre infrarouge (KBr) : une bande $\rangle$CO à 1648 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. : un signal à $7{,}26.10^{-6}$ (proton en 4); un signal à $7{,}70.10^{-6}$ (proton en 5); un signal à $9{,}82.10^{-6}$ (proton aldéhydique).

Thiophène dialdéhyde-2.3 (I). — La réaction d'interconversion est faite à — 30°. L'extraction à l'éther fournit un mélange de bromo-3 thiophène aldéhyde-2 et de thiophène-dialdéhyde-2.3 qui est séparé par distillation. Cristaux blancs, F 78°, $É_{22}$ 132-134°. Analyse : $C_6H_4O_2S$, calculé %, C 51,41; H 2,87; S 22,87; trouvé %, C 51,37; H 2,80; S 22,94. Spectre infrarouge (KBr) : une bande $\rangle$CO à 1658 cm^{-1} et une bande $\rangle$CO à 1685 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. : un signal à $7{,}67.10^{-6}$ (proton en 4); un signal à $7{,}82.10^{-6}$ (proton en 5); deux signaux à 10,44 et $10{,}54.10^{-6}$ (protons aldéhydiques).

Bromo-4 thiophène dialdéhyde-2.3 (III). — La réaction avec le *n*-butyl lithium est faite pendant 2 h à —30° et la formylation pendant 3 h. Cristaux jaunes, F 117° purifiés par sublimation sous 0,01 mm. Analyse : $C_6H_3BrO_2S$, calculé %, C 32,89; H 1,38; Br 36,48; S 14,63; trouvé %, C 33,01; H 1,22; Br 36,62; S 14,67. Spectre infrarouge (KBr) : une bande $\rangle$CO à 1663 cm^{-1} et une bande $\rangle$CO à 1688 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. : un signal à $7,75.10^{-6}$ (proton en 5); un signal à $10,25.10^{-6}$ (proton aldéhydique en 3); un signal à $10,58.10^{-6}$ (proton aldéhydique en 2).

(*) Séance du 9 novembre 1964.
(1) M. Robba, R. C. Moreau et B. Roques, *Comptes rendus*, (à paraître).
(2) M. Robba, R. C. Moreau et B. Roques, *Comptes rendus*, (à paraître).
(3) Ya. L. Goldfarb, Yu. B. Volkenshtein et B. V. Lopatin, *Zh. Obshch. Khim.*, 34, 1964, p. 969.
(4) Ya. L. Goldfarb, B. P. Fabrichnyi et V. I. Rogovik, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 12, 1963, p. 2172.
(5) M. Vaysse et P. Pastour, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 469.

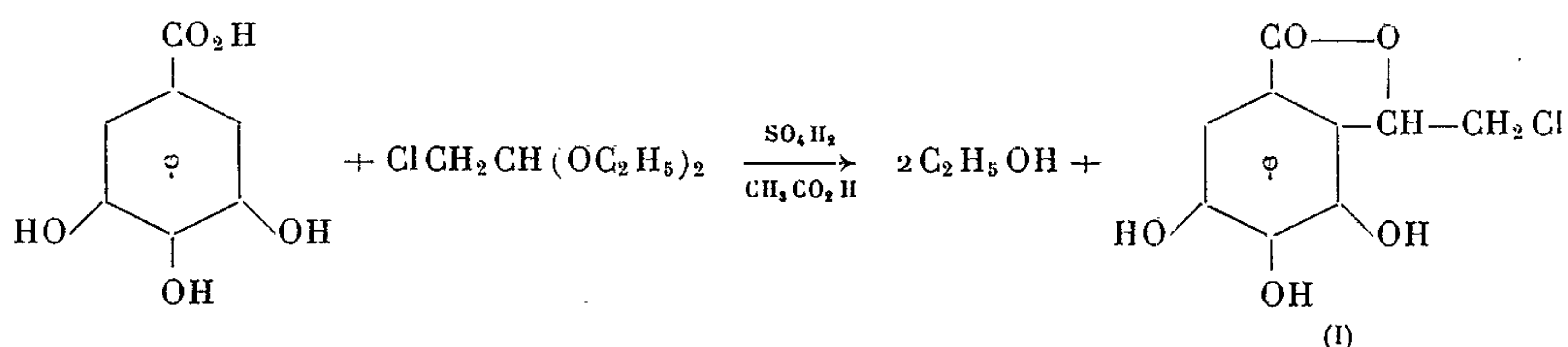
(*Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des produits de condensation du chloracétal et du dichloracétal diéthyliques sur l'acide gallique.* Note (*) de M. **Raymond Quelet**, Mmes **Colette Broquet** et **Marie-Françoise Ruasse-Touré**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chloracétal et le dichloracétal diéthyliques réagissent sur l'acide gallique en donnant respectivement la lactone de l'acide α-(trihydroxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy β-chloroéthane et la lactone de l'acide α-(trihydroxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy β, β-dichloroéthane dont on a étudié le comportement au cours de diverses réactions.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'en présence d'acide chlorhydrique, en milieu acétique, le chloracétal diéthylique se condensait sur 2 mol d'acide gallique pour donner le bis-α, α-(trihydroxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) β-chloroéthane. Ce résultat était en contradiction avec celui d'Hinsberg ([2]) qui, à partir de l'aminocétal diéthylique et de l'acide gallique, obtenait dans les mêmes conditions la lactone de l'acide amino-éthylollgalique.

Poursuivant cette étude, nous avons constaté qu'en opérant en présence p'acide sulfurique, le comportement du chloracétal est différent et que la réaction qui s'effectue avec une seule molécule d'acide gallique conduit au produit attendu : la lactone de l'acide chloréthylolgallique (I) analogue au dérivé aminé d'Hinsberg.



La réaction s'effectue, en ajoutant goutte à goutte en agitant, l'acide sulfurique concentré (25 ml) dilué dans son volume d'acide acétique, dans un mélange renfermant 20 g de chloracétal, 20 g d'acide gallique et 350 ml d'acide acétique. On poursuit l'agitation à 40° pendant 72 h. On réduit ensuite, par distillation sous pression réduite, le volume de la solution à 75-100 ml et l'on verse sur 500 ml d'eau glacée. Après extraction à l'éther et recristallisation dans l'eau, on obtient la lactone sous forme de cristaux incolores, fondant à 228° (Rdt 20 %).

Analyse : $C_9H_7O_5Cl$, calculé %, C 46,87; H 3,06; trouvé %, C 46,96; H 4,24.

Le dichloracétal diéthylique ne se comporte pas comme le précédent, et conduit à la lactone de l'acide α-(trihydroxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy β, β-dichloroéthane, lorsqu'on effectue la condensation sous l'action de l'acide chorhydrique en solution acétique.

Pour effectuer la réaction, on porte à ébullition pendant 10 h un mélange d'acide gallique (20 g), de dichloracétal (25 g), d'acide acétique (300 ml), après avoir ajouté 95 ml d'acide chlorhydrique concentré dilué par 30 ml d'eau. On élimine les acides par distillation sous pression réduite; le résidu est recristallisé deux fois dans l'eau. F 236°; Rdt 40 %.

Analyse : $C_9H_6O_5Cl_2$, calculé %, C 40,79; H 2,28; trouvé %, C 41,30; H 2,80.

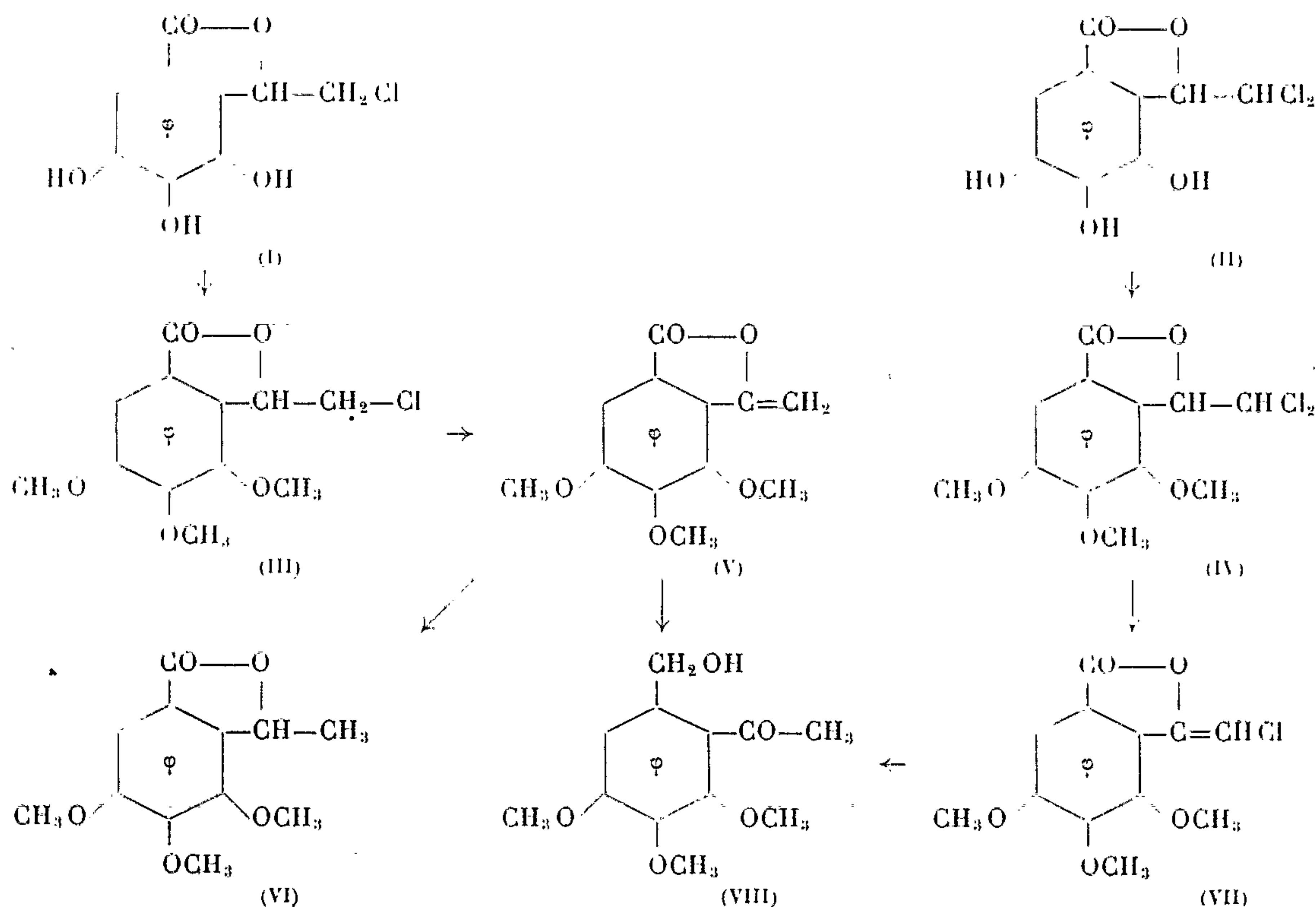
Les deux lactones ont des comportements analogues au cours des réactions de méthylation et de déchlorhydratation.

Méthylation. — Le traitement en milieu alcalin par le sulfate de méthyle ou l'iodure de méthyle ne permet pas une méthylation complète des fonctions phénoliques. Dans tous les essais effectués, nous avons toujours obtenu des mélanges de substances diversement méthylées difficilement séparables. Qu'il s'agisse de la lactone (I) -βmonochlorée ou de la lactone (II) β, β-dichlorée, nous avons pu isoler des produits diméthylés fondant respectivement à 139 et à 134°, donnant à l'analyse des résultats très satisfaisants, mais dont la structure n'a pas été jusqu'alors précisée.

Pour obtenir les dérivés triméthylés, nous avons effectué ces méthylations par le diazométhane en solution éthérée. Nous avons obtenu :

— La lactone de l'acide α - (triméthoxy - 2.3.4 carboxy - 6 phényl) α-hydroxy β-chloroéthane (III); F 87°; Rdt 50 %.

Analyse : $C_{12}H_{13}O_5Cl$, calculé %, C 52,99; H 4,82; Cl 13,04; trouvé %, C 53,00; H 4,56; Cl 13,58.



— La lactone de l'acide α - (triméthoxy - 2.3.4 carboxy - 6 phényl) α-hydroxy β, β-dichloroéthane (IV); F 105°; Rdt 60 %; déjà obtenue par Weygand et coll. ([3]) à partir de la lactone de l'acide α-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy β, β, β-trichloroéthane.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_5Cl_2$, calculé %, C 46,91; H 3,94; Cl 23,10; trouvé %, C 47,21; H 4,35; Cl 23,61.

Déshydrohalogénation. — La déchlorhydratation de l'acide triméthylchloroéthanolgallique (III) effectuée dans la collidine à l'ébullition conduit à la *lactone de l'acide α-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy éthylène* (V); F 103°; Rdt 40 %.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_5$, calculé %, C 61,01; H 6,12; trouvé %, C 60,49; H 5,43.

La structure de ce composé est vérifiée par l'étude de son spectre et par les réactions suivantes :

1° il fixe une molécule d'hydrogène et donne la lactone de l'*acide α-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy éthane* (VI) F 52°, déjà obtenue par Maekawa et Nanya (F 52°) ([4]);

2° il fixe également une molécule de brome en solution chloroformique, mais le produit obtenu se débromhydrate aussitôt et l'on obtient la lactone de l'*acide α-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy β-bromo-éthylène* F 85°.

Analyse : $C_{12}H_{11}O_5Br$, calculé %, C 45,75; H 3,52; Br 25,37; trouvé %, C 45,87; H 3,68; Br 25,29.

Malgré sa structure énolique, le composé (V) possède un cycle lactonique très stable, et il nous a été impossible de l'hydrolyser en acide cétonique.

La déchlorhydratation de l'acide triméthyldichloréthanolgallique (IV) effectuée par action du méthylate de sodium en solution méthanolique à 60° conduit à la lactone de l'*acide α-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) α-hydroxy-β-chloroéthylène* (VII); F 112°; Rdt 70 %.

Analyse : $C_{12}H_{11}O_5Cl$, calculé %, C 53,28; H 4,10; Cl 13,10; trouvé %, C 52,83; H 3,85; Cl 13,23.

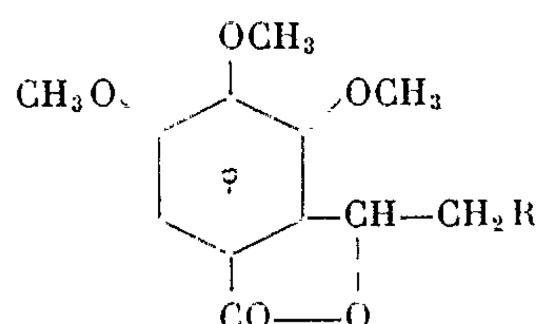
Les dérivés (V) et (VII) ont été réduits par l'hydrure double d'aluminium et de lithium dans le T. H. F à l'ébullition pendant 6 h. Ils conduisent tous deux à l'hydroxyméthyl-2 triméthoxy-4.5.6 acétophénone (VIII). Cette cétone a pu être identifiée par le test à l'iodoforme et par ses dérivés caractéristiques :

— Dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 138°, $C_{18}H_{20}O_8N_4$; calculé %, N 13,34; trouvé %, N 13,36.

— Oxime, F 128° (fusion pâteuse), $C_{12}H_{17}O_5N$; calculé %, N 5,49; trouvé %, N 5,26.

Action des amines. — Nous avons constaté la stabilité du cycle lactonique vis-à-vis des amines. En solution alcoolique à la température ordinaire ou à l'ébullition, nous n'avons observé qu'une substitution de l'halogène par l'amine. La présence en — 3 sur le noyau phtalide d'un

groupement $-CH_2Cl$ augmente la stabilité du cycle lactonique. L'ammoniac, même à l'autoclave à 100°, la diméthylamine, la morpholine, conduisent aux dérivés aminés de la lactone triméthylée (III)



—R.		Formule.		Analyse. Calc. %.	Tr. %.
$-NH_2$	F 154°	$C_{12}H_{15}O_5N$	C :	59,96	56,34
			H :	5,98	6,30
			N :	5,54	6,23
$-N(CH_3)_2$	$\acute{E}_{0,5\,mm}$ 155°	$C_{14}H_{19}O_5N$	C :	59,78	59,67
			H :	6,82	7,02
			N :	4,99	5,55
$-N\langle\;\rangle O$	$\acute{E}_{0,5\,mm}$ 195°	$C_{16}H_{21}O_6N$	C :	59,49	61,14
			H :	6,55	7,33
			N :	4,34	4,85

L'ouverture du cycle lactonique a été réalisée par action de l'hydrazine et de la phénylhydrazine :

— sur le dérivé triphénolique (I), la phénylhydrazine conduit au N - phénylhydrazide de l'acide α - (trihydroxy - 2.3.4 carboxy - 6 phényl) α-hydroxy-β-N-phénylhydrazinoéthane, F 198-200°.

Analyse : $C_{21}H_{22}O_5N_4$, H_2O, calculé %, C 58,93; H 5,18; N 13,09; trouvé %, C 59,51; H 5,50; N 13,71;

— sur le dérivé diméthylé de l'acide chloroéthanolgallique (I), l'hydrazine conduit au bis-(β-hydroxy β-(diméthoxy-hydroxy-hydrazido-6′ phényl) éthyl)-1.2 hydrazine, F 182°.

Analyse : $C_{22}H_{32}O_{10}N_6$, calculé %, C 48,93; H 5,97; N 15,56; trouvé %, C 49,39; H 6,14; N 14,61.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

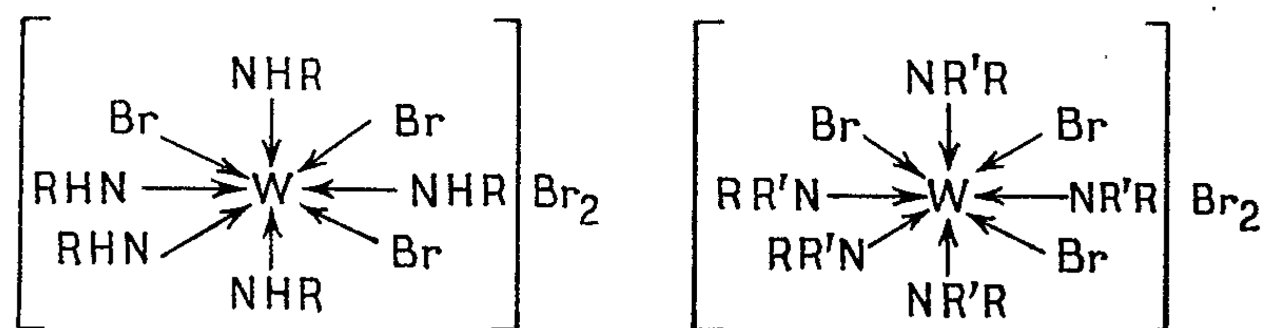
(1) R. Quelet, C. Broquet, M.-F. Touré, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1811.
(2) O. Hinsberg, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 56, 1923, p. 852 et 60, 1927, p. 1914.
(3) F. Weygand, H. Weber et E. Maekawa, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 90, 1957, p. 1879.
(4) E. Maekawa et S. Nanya, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 32, 1959, p. 1311.

(*Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Réaction du pentabromure de tungstène avec les amines secondaires, tertiaires et les bases hétérocycliques.* Note (*) de MM. **Sarju Prasad** et **Rajendra Swarup**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il existait déjà quelques complexes des tétrabromotungstites [([1]), ([2])], d'autres avec du tungstène hexavalent [([3]), ([4])]. Les auteurs se sont adressés au tungstène pentavalent sous forme de WBr_5 en l'opposant à des amines secondaires, tertiaires ou hétérocycliques. Les opérations doivent être exécutées à l'abri de toute humidité. Le pentabromure en solution éthérée est ajouté à la solution du composé azoté, avec agitation, puis on sépare le précipité pour le libérer. [Un travail en cours a été aussi exécuté avec des amines primaires ([5])].

Suivant les auteurs, la plupart des combinaisons sont colorées, à part quelques-unes qui sont blanches. Au point de vue constitution, ils admettent pour les amines primaires et les secondaires des structures telles que les suivantes :



On aurait des complexes octocoordonnés comportant trois atomes de brome et cinq molécules d'amine.

Les auteurs en ont préparé une douzaine d'autres dont ils ont dressé un tableau qui comporte le nom du composé azoté, sa couleur, les teneurs en tungstène, en brome, en azote, en carbone et en hydrogène.

Les composés azotés sont les suivants : éthylaniline, méthylaniline, diphényllaniline, dibenzylamine, β-diéthylaminoéthanol, morpholine, pipéridine, pipérazine, pyrrol.

Les spectres infrarouges ont été dressés pour les combinaisons de dibenzylamine et de benzalaniline.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) Von Beck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 196, 1931, p. 89.

([2]) Linder et Kohlar, *Ibid.*, 140, 1924, p. 357.

([3]) Prasad et Krishnaiah, *J. Ind. Chem. Soc.*, 38, 1961, p. 182.

([4]) *Ibid.*, 38, 1961, p. 760.

([5]) Prasad et Swarup, *J. Less Comm. Metals* (communiqué).

(*Banaras Hindu University.*)

PÉDOLOGIE. — *Nouvelles observations sur le mécanisme de la désagrégation du granite.* Note (*) de M. **Stéphane Hénin** et **Michel Robert**, présentée par M. Jean Orcel.

Il est classique d'attribuer les premières phases de l'altération des roches éruptives à des agents physiques : variations de température, action du gel, etc.

Cependant, on a déjà montré que la désagrégation pouvait impliquer l'intervention de mécanismes chimiques : l'eau oxygénée, par exemple, possède une action désagrégeante très intense sur les roches grenues micacées, et agit même, dans certains cas, avec une vitesse surprenante (1). Au cours de ce traitement, visiblement les micas trioctaédriques sont oxydés sans toutefois que l'équidistance observée aux rayons X subisse une variation sensible. Mais, dans ce processus, une partie de l'oxygène se dégage au contact de la roche et l'on peut s'interroger sur l'effet mécanique ainsi produit.

Nous avons donc repris ce type d'expériences en utilisant des réactifs permettant de précipiter le potassium : le cobaltinitrite de sodium et le tétraphénylborate de sodium. Dans ces conditions, on pouvait espérer provoquer une certaine altération « chimique » et observer son influence sur le comportement de la roche.

Les premières expériences ont consisté à soumettre 210 g de granite porphyroïde de Varennes en 10 fragments, à l'action d'une solution de cobaltinitrite de sodium, à la température du laboratoire. Quinze traitements avec renouvellement tous les six jours ont été effectués et ont donné les résultats suivants :

Tableau I.

N° du traitement.	Poids des blocs au départ des attaques successives (g).	Poids des particules libérées par chaque attaque (g).	Poids total des particules libérées (g).	Pourcentage de la désagrégation.
1	209,30	28,87	28,87	13,8
5	150,56	11,54	70,28	33,6
10	81,50	2,82	130,60	62,4
15 et dernier	49,25	15,45	175,50	83,9

La désagrégation a donc été presque complète en 90 jours, les trois fragments restant (16,1 %) étant constitués de phénocristaux de feldspaths et de quartz résistant au réactif.

Des analyses granulométrique et minéralogique des produits de désagrégation ont donné alors les résultats globaux suivants (tableau II).

TABLEAU II.

Fractions (mm).	Étude granulométrique. Pourcentage.	Étude minéralogique (sur 100 particules). Débris de granite.	Fragments de feldspaths et de quartz.	Fragments de micas.
> 5	52	100	–	–
2-5	23,9	56	32	12
1-2	8,8	13	31	56
0,5-1	5,6	0	30	70
< 0,5	9,7	0	9	91

Les fragments de granite ont subi une désagrégation mécanique importante se traduisant pour environ 70 % par des particules ayant un diamètre supérieur à 2 mm; 30 % des éléments ont une taille inférieure à 2 mm. Les micas prépondérants dans les fractions fines semblent l'élément moteur de la désagrégation.

Pour cette première expérience, on constate donc un effet extrêmement important. L'action, tout en étant un peu moins rapide que celle de l'eau oxygénée, produit des effets de même ordre de grandeur. Le parallélisme subsiste pour des essais sur différentes roches endogènes : les roches riches en biotite sont très sensibles (granites à biotite, kersantites); les roches pauvres en biotite ou de texture très fine sont peu sensibles (granulite avec muscovite, granites à amphiboles, aplite, etc.).

TABLEAU III.

N° du traitement (4 j).	Poids au départ (g).	Poids des particules libérées à chaque traitement (g).	Poids total des particules libérées (g).	Désagrégation (%).
Traitements au tétraphénylborate de sodium.				
1	22,06	0,38	0,38	1,7
2	21,68	0,13	0,51	2,8
3	21,55	0,15	0,66	3,0
4	21,40	0,09	0,75	3,4
5	21,31	0,10	0,85	3,8
6	21,21	0,08	0,93	4,2
Traitements au cobaltinitrite de sodium.				
1	20,68	0,57	0,57	2,7
2	20,11	0,15	0,72	3,4
3	19,96	1,21	1,93	9,3
4	18,75	1,17	3,10	15,0
5	17,58	2,91	6,01	29,0
6	14,67	0,13	6,14	29,7

Toutefois, au cours de ces expériences, le cobaltinitrite de sodium se décompose, si bien qu'une action liée au dégagement de NO_2 reste toujours possible. Des expériences ont donc été reprises comparativement entre le

cobaltinitrite de sodium (pH 4,3) et le tétraphénylborate de sodium en solution aqueuse (pH 8,4). Dans ce but, deux fragments de granite de Varennes de poids voisin de 20 g, ont été soumis à des traitements à froid d'une durée de 4 jours en présence des réactifs à des concentrations comparables (quantité suffisante pour précipiter 0,2 g de K_2O).

En moyenne, un traitement provoque une désagrégation de 160 mg pour le tétraphénylborate, soit 0,7 % et 460 mg pour le cobaltinitrite, soit 2 %. Les résultats obtenus avec le tétraphénylborate sont plus constants que ceux obtenus dans l'essai en présence de cobaltinitrite de sodium, où la texture et la compacité des roches interviennent plus.

Ainsi, à titre de comparaison, une attaque parallèle sur deux échantillons de granite a donné les résultats indiqués par le tableau III.

L'étude des produits de la désagrégation montre une plus grande richesse en gros fragments de feldspaths dans les attaques au cobaltinitrite : l'effet *mécanique* semble donc plus marqué avec ce dernier réactif. D'ailleurs, l'analyse granulométrique effectuée sur les deux séries d'essais confirme ce fait.

TABLEAU IV.

Fractions (mm)	> 2.	2-1.	1-0,5.	0,5-0,002.	< 0,002.
Traitements au tétraphénylborate	3,7	8,5	12,7	66,3	8,8
Traitements au cobaltinitrite	18,7	19,5	15,7	39,4	6,7

Ainsi l'action du tétraphénylborate, si elle est moins marquée que celle du cobaltinitrite, reste toutefois notable, ce qui prouve dans ces conditions que l'effet physique observé est la conséquence d'une action strictement chimique; la différence d'efficacité des deux réactifs peut alors être attribuée, soit au dégagement de NO_2, soit plus vraisemblablement à une action oxydante du cobaltinitrite ou du NO_2 qu'il libère. Il est essentiel du point de vue des principes, de comparer ces résultats à ceux obtenus par percolation intense à l'eau pure d'un granite analogue ([2]).

L'évolution quoique plus lente est spectaculaire puisque les minéraux subissent une altération chimique intense comportant l'individualisation d'oxydes de fer et la libération d'une phase en suspension colloïdale représentant 0,54 % du matériel mis en expérience.

Ainsi, suivant le traitement auquel une roche est soumise, on peut observer :

— ou bien une *altération purement chimique sans effet physique*;

— ou bien une *altération chimique partielle à effets physiques prédominants*, telle que nous l'obtenons avec les réactifs précipitant le potassium ou en présence d'oxydants (H_2O_2).

Pour préciser l'allure du mécanisme mis en jeu dans ce deuxième type d'évolution, nous avons été amenés à doser la concentration des ions K extraits lors des attaques successives :

Dans l'expérience initiale avec le cobaltinitrite, 1/7 à 1/6 du potassium total contenu dans les 210 g de granite, a été extrait en 90 jours.

Dans les essais suivants, les deux réactifs mis en comparaison extraient à chaque attaque de 0,6 à 2 % du potassium total contenu dans le fragment initial de granite, *ce qui représente, si l'on se réfère à la seule fraction désagrégée, pratiquement* 100 % *du potassium présent.* Une partie du potassium de constitution a donc été extraite rapidement, contrairement à ce qui semble se produire lors d'expériences similaires effectuées sur micas dioctaédriques ([3]). D'ailleurs, l'examen au microscope montre que les paillettes du mica s'exfolient depuis leur bord vers l'intérieur; or, ceci suggère qu'à l'échelle du feuillet un processus analogue se manifeste. Effectivement, les études réalisées à l'aide de la thermobalance et des rayons X sur la fraction fine des produits de désagrégation mettent en évidence un phénomène de « vermiculitisation », se traduisant par un élargissement et un affaiblissement de la raie centrale, qui reprend son aspect primitif après chauffage à 600°.

Des essais complémentaires effectués sur des lamelles de micas, nous ont d'ailleurs permis de retrouver le même comportement, y compris la distinction entre biotite, phlogopite, et muscovite.

La *conclusion générale* de ces divers résultats porte avant tout sur l'existence d'une série de processus spécifiques de l'altération provoquant, suivant les roches ou les minéraux, des évolutions différentes. Tous les traitements susceptibles d'extraire les ions constituant la carcasse d'un minéral semblent être la cause d'une évolution typiquement chimique, sans effet physique très marqué sur le résidu, analogue en gros à une solubilisation ([4]).

Au contraire, ceux qui concernent plus particulièrement les constituants responsables de l'état physique des minéraux, comme les cations de compensation du mica, provoquent une évolution considérable de l'apparence du matériel pour des transformations chimiques relativement réduites.

C'est d'ailleurs le but de la pédologie expérimentale, telle que nous la concevons, de définir ces divers mécanismes et les conditions de leur existence. On pourrait ainsi penser que, dans le milieu naturel, les êtres vivants, par leur *absorption sélective*, orientent l'évolution dans un sens spécifique, soit en modifiant le bilan chimique de l'altération et la nature des minéraux de néogenèse, soit encore en accentuant les phénomènes de désagrégation des roches.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) S. Hénin et G. Pedro, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1451.
([2]) G. Pedro, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2006.
([3]) M. G. Reed et A. D. Scott, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 26, 1962, p. 437-440.
([4]) J. C. Arvieu et J. Chaussidon, *Ann. Agr.*, 15, 1964, p. 207-229.

(*Laboratoire des sols,*
Centre National de la Recherche agronomique, à Versailles.)

MÉTÉORITES. — *Mesure de la radioactivité induite par le rayonnement cosmique dans la météorite Bogou.* Note (*) de MM. **Daniel Nordemann** et **Jacques Tobailem**, présentée par M. Francis Perrin.

Les activités d'émetteurs γ contenus dans un échantillon de 0,185 kg de la météorite de fer Bogou (tombée le 14 août 1962), ont été mesurées par spectrométrie γ quantitative à faible mouvement propre.

Le 14 août 1962, à 10 h, est tombée près de Bogou en République de Haute-Volta, une météorite de fer de masse 8,8 kg.

Notre laboratoire a reçu un échantillon de 0,185 kg se présentant sous forme d'une plaquette de 6 mm d'épaisseur, taillée dans la masse de la météorite (*fig.*). Une première mesure a été effectuée 303 jours après la chute de la météorite, conduisant à la mise en évidence d'une activité due au manganèse 54 de 750 ± 75 dpm.kg^{-1}, par Yokoyama et Labeyrie (1).

Une mesure ultérieure, effectuée par Mabuchi, sur le même échantillon, avec une méthode d'étalonnage différente a donné la valeur de 550 ± 55 dpm.kg^{-1} (2).

Nous avons repris l'étude de cet échantillon par spectrométrie γ, avec des moyens nouveaux permettant d'obtenir un bruit de fond plus faible et plus stable.

Nous avons effectué plusieurs séries de mesures de longue durée, jusqu'à 160 h, échelonnées entre 680 et 760 jours après la date de la chute. Cet intervalle de temps constitue évidemment un désavantage en ce qui concerne les radionuclides à vie courte (période $\leqq 1$ an), mais, par ailleurs, nous pouvons espérer détecter plus facilement des radionuclides à vie plus longue (sodium 22, cobalt 60, titane 44, aluminium 26, etc.) qui sont beaucoup moins masqués par les radionuclides à vie courte qui ont décru.

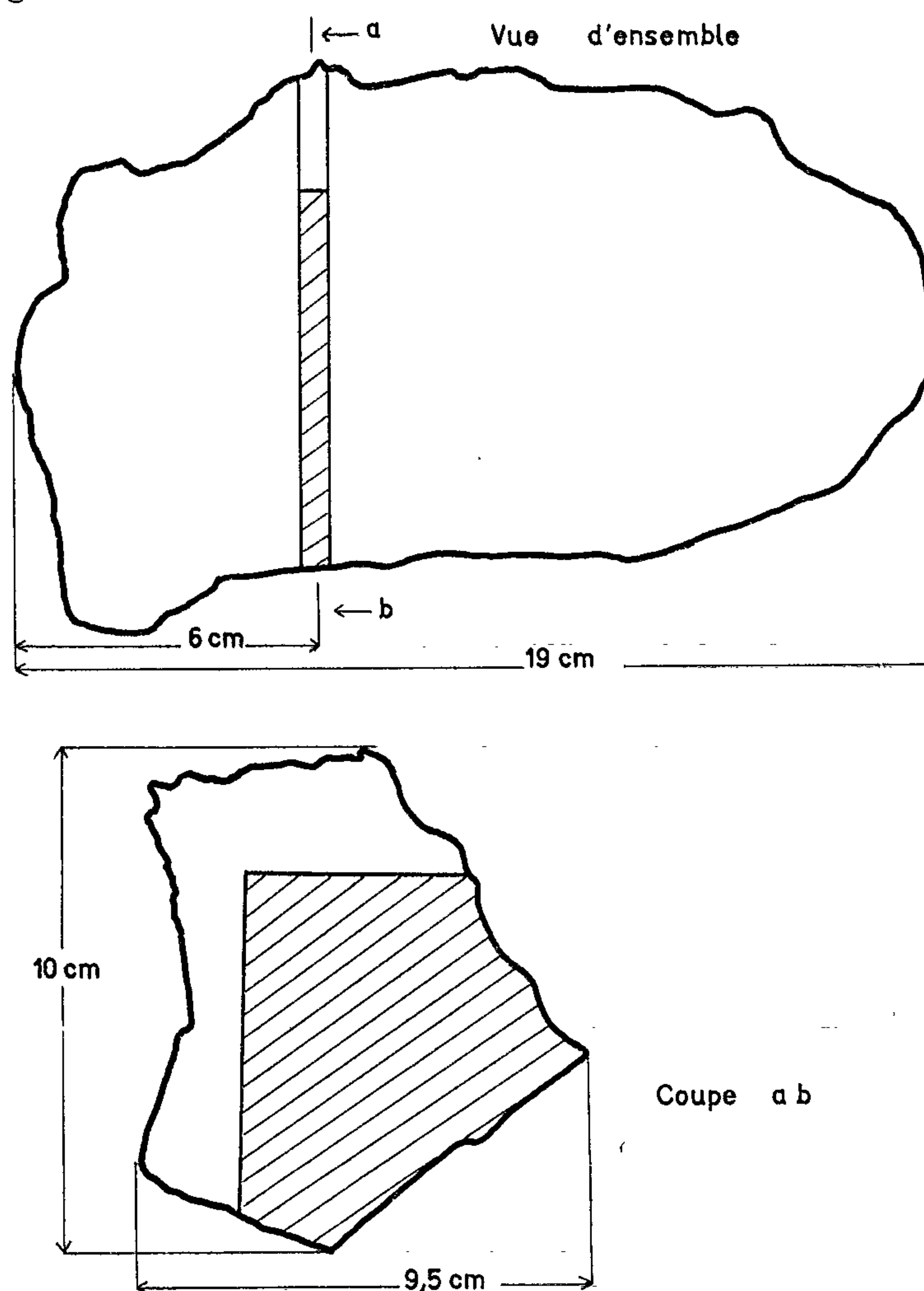
L'étalonnage de l'installation, pour ces mesures, a été effectué au moyen de maquettes simulant l'échantillon de la météorite.

Trois maquettes comprenaient des sources étalonnées de manganèse 54, cobalt 60 et potassium 40. Ces maquettes ont été réalisées en intercalant deux sources planes, de répartition homogène, entre trois plaques d'acier inoxydable.

Les résultats suivants, ramenés à la date de la chute, on été obtenus :

— ^{54}Mn (période 313,5 jours) (3) : 483 ± 40 dpm.kg^{-1};
— ^{22}Na (» 2,58 ans) (4) : 0 ± 4 »
— ^{60}Co (» 5,27 ans) (5) : 14 ± 7 »
— ^{44}Ti (» 200 ans) (6) : $3,8 \pm 3$ »
— ^{26}Al (» 738 000 ans) (7) : $4,3 \pm 3$ »

La valeur obtenue pour l'activité du manganèse 54, dans la météorite Bogou, est voisine des valeurs déjà publiées : 485^{+30}_{-85} dpm.kg^{-1} ([8]); 439 ± 22 dpm.kg^{-1} ([9]). Elle est à rapprocher de celles indiquées pour la météorite de fer Aroos (date de chute : 24 novembre 1959) : 470 ± 47 dpm.kg^{-1} ([10]); 425 ± 40 dpm.kg^{-1} ([11]), ainsi que du résultat obtenu par Honda ([12]) en bombardant du fer par des protons de 3 GeV : 440 dpm.kg^{-1}.



Météorite Bogou.
La portion hachurée indique la position de l'échantillon de 0,185 kg.

La valeur de l'activité en cobalt 60 est sensiblement en accord avec celles indiquées par d'autres auteurs : $\leq 7 \pm 4$ dpm.kg^{-1} ([9]), ≤ 13 dpm.kg^{-1} ([8]).

En ce qui concerne l'activité en titane 44, dans la météorite Bogou, aucune valeur n'a été publiée jusqu'à présent.

L'activité mesurée pour l'aluminium 26 est en accord avec la valeur obtenue par Shedlovsky ([13]) après séparation chimique : $3{,}81 \pm 0{,}09$ dpm.kg^{-1}.

Dans les météorites de fer, les principaux modes de formation de ces nuclides, sous l'action du rayonnement cosmique sont :

— ^{54}Mn : spallation du fer par neutrons rapides secondaires, ^{54}Fe(n, p) ^{54}Mn et ^{56}Fe$(n, p2n)$ ^{54}Mn;

— ^{60}Co : capture des neutrons thermiques secondaires par le cobalt, ^{59}Co(n, γ) ^{60}Co;

— ^{44}Ti : spallation du fer, ^{56}Fe$(p, 5p8n)$ ^{44}Ti;

— ^{26}Al : spallation du fer, ^{56}Fe$(p, 14p17n)$ ^{26}Al.

Ainsi, l'activité du manganèse 54 doit être peu influencée par la dimension de la météorite et la position de l'échantillon à l'intérieur. Ceci explique les résultats groupés en ce qui concerne le manganèse 54, pour les différents échantillons d'une même météorite, et pour des météorites ayant subi, dans l'espace, une irradiation comparable.

Au contraire, l'activité en cobalt 60 est fonction de la taille de la météorite et de la position de l'échantillon à cause de la production et de la thermalisation des neutrons ([14]). Sur une météorite de la taille de Bogou, la production de cobalt 60 au centre est plus importante que sur les bords. Ceci peut expliquer que notre mesure, faite avec le détecteur près du centre donne une activité deux fois plus grande que celle obtenue par Rowe, Anderson et Van Dilla ([9]) qui ont analysé un échantillon beaucoup plus gros (8,4 kg) où les bords jouaient un rôle prépondérant.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) Y. Yokoyama et J. Labeyrie, *Nature*, 201, 1964, p. 809.
(2) H. Mabuchi, Communication personnelle.
(3) E. I. Wyatt, S. A. Reynolds, T. H. Handley, W. S. Lyon et H. A. Parker, *Nuclear Science and Engineering*, 11, 1961, p. 74.
(4) W. F. Merritt, P. J. Campion et R. C. Hawkings, *Can. J. Phys.*, 35, 1957, p. 16.
(5) J. Tobailem, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1360.
(6) M. Honda et D. Lal, *Nuclear Physics*, 51, 1964, p. 363.
(7) R. A. Rightmire, T. P. Kohman et H. Hinterberger, *Z. Naturforsch.*, 13 *a*, 1958, p. 847.
(8) J. P. Unik, D. J. Henderson et J. R. Huizenga, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1964, p. 593.
(9) M. W. Rowe, E. C. Anderson et M. A. Van Dilla, *J. Geophys. Res.*, 69, 1964, p. 521.
(10) M. Honda et J. R. Arnold, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 23, 1961, p. 219.
(11) M. W. Rowe, M. A. Van Dilla et E. C. Anderson, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 1963, p. 1003.
(12) M. Honda, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 4847.
(13) J. P. Shedlovsky, Carnegie Institute of Technology, Progress Report, 1962-1963, 2 B 5, p. 86.
(14) P. Eberhardt, J. Geiss et H. Lutz, *Earth Science and Meteoritics*, North-Holland Publishing Company, 1963, p. 143.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
Service d'Électronique physique,
et *Centre des Faibles Radioactivités du C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

IONOSPHÈRE. — *Résonance de la cavité Terre-ionosphère : Différence entre les variations diurnes de deux composantes magnétiques orthogonales.* Note (*) de M. **Jean Etcheto** et Mlle **Jacqueline Sterne**, présentée par M. Jean Coulomb.

La mise en évidence de la variation diurne de l'amplitude du mode fondamental de résonance de la cavité Terre-ionosphère a déjà été faite par l'étude de la composante électrique ou d'une composante magnétique du champ terrestre [(1), (2)]. Cette variation diurne a pu être interprétée comme une conséquence de l'évolution de la distribution des foyers orageux sur la Terre au cours de la journée. Cependant, les mesures ne permettaient pas de définir l'azimuth de la source.

Pour y parvenir nous avons enregistré simultanément la variation des deux composantes magnétiques Est-Ouest et Nord-Sud durant six semaines à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt.

Enregistrement. — La méthode de mesure est semblable à celle utilisée par MM. Gendrin et Stefant (1). Chaque voie comprend un jeu de trois sondes à ferrite de 2 000 spires chacune, placées en série, un amplificateur intégrateur, puis un enregistreur magnétique Sareg. Cet enregistreur permet l'utilisation simultanée de quatre pistes. Sa vitesse de défilement est 0,59 cm/s. Les bandes de 1100 m de longueur assurent un enregistrement continu de 48 h. Les informations enregistrées sur chaque piste sont : les deux composantes du champ, un signal de référence à 8 Hz et des signaux horaires.

La bande passante de chaque voie s'étend de 5 à 25 Hz à ± 1 dB.

Étalonnage. — Le système d'étalonnage est conforme à celui décrit dans la référence (1) à cette différence près que chaque bobine comporte quatre enroulements.

On peut ainsi envoyer simultanément quatre fréquences d'étalonnage — stabilisées par quartz — réparties à l'intérieur de la bande passante (6, 12, 16 et 24 Hz). On utilise successivement quatre niveaux (0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 mγ efficaces) pendant 15 mn chacun.

L'analyse au sonagraphe de ces étalonnages renseigne sur le gain de chaque voie, la sensibilité, la bande passante et donne des repères précis en fréquence.

Les équipements des deux voies sont identiques et entièrement distincts afin d'éviter tout couplage parasite des deux composantes.

Un essai d'intermodulation des deux voies a été fait en envoyant un très fort signal d'étalonnage (160 mγ eff.) sur l'une des voies. L'analyse du spectre sur l'autre voie n'a pas permis de déceler ce signal.

Dépouillement. — Le magnétophone de lecture défilant à 76 cm/s affecte les fréquences enregistrées d'un facteur multiplicatif de 128. Sur chaque

voie un filtre L. I. E. à coupure brusque ($\pm$ 0,5 dB de 940 à 1080 Hz et $-$ 60 dB à 900 et 1100 Hz) permet de ne retenir que les fréquences comprises entre 7,5 et 8,5 Hz réels.

A la sortie du filtre, une détection linéaire délivre une tension continue variable enregistrée sur un suiveur de spot enregistreur. On a ainsi un enregistrement continu de l'intensité intégrée, et l'on bénéficie d'une grande rapidité d'analyse (25 mn par période de 48 h).

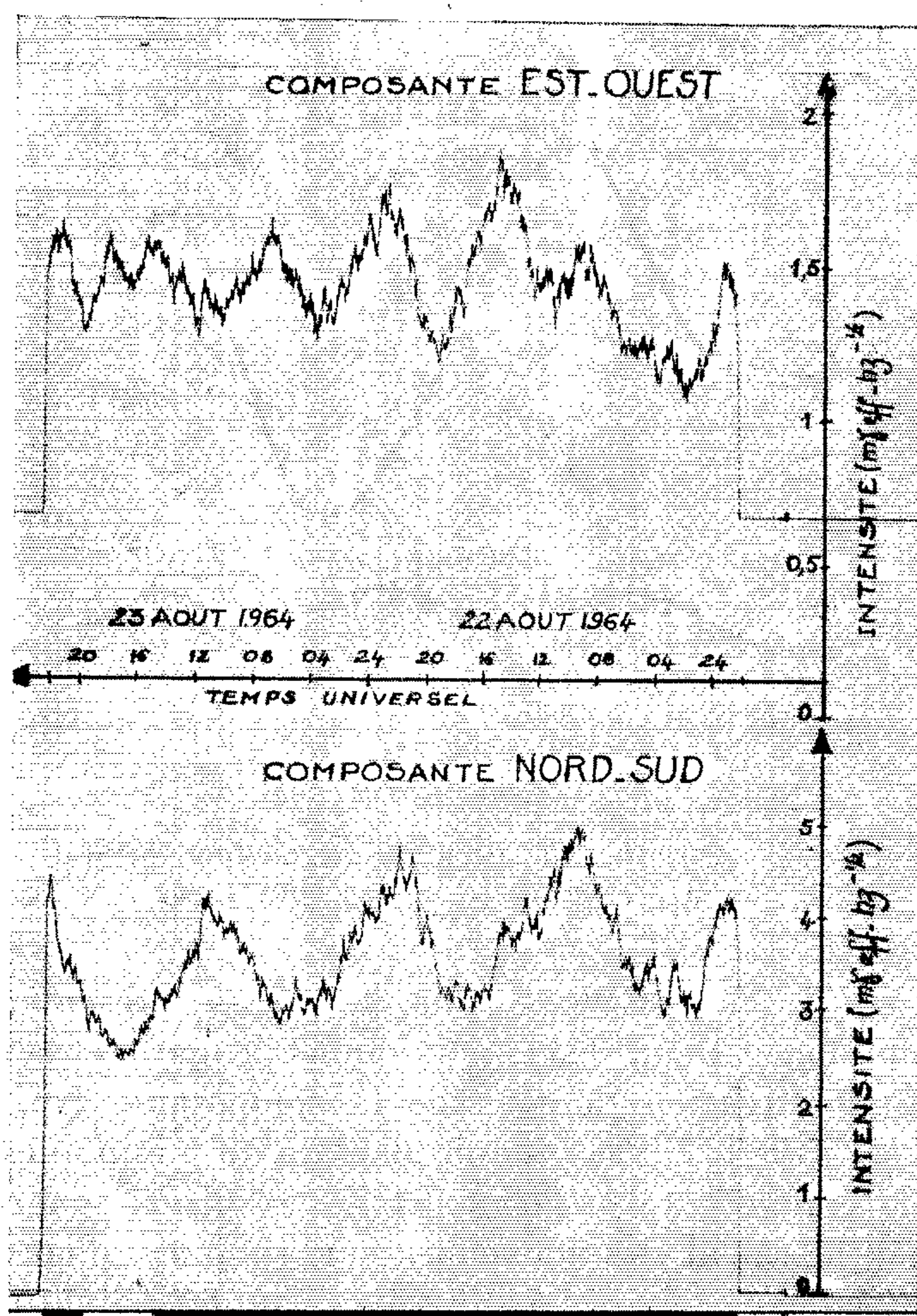


Fig. 1. — Exemple d'enregistrement automatique des variations diurnes de l'amplitude de deux composantes orthogonales.

Parallèlement, le dépouillement des étalonnages au sonagraphe, modifié de façon à obtenir la courbe de densité spectrale [(1), (3)], permet de connaître la valeur du facteur de pondération dont il faut éventuellement affecter les courbes en cas de variation des caractéristiques des chaînes et d'obtenir une valeur absolue de l'intensité du signal.

Marques de temps. — On enregistre une fréquence de 80 Hz interrompue toutes les 15 mn. A la lecture, le signal détecté actionne les topeurs du suiveur de spot.

Résultats. — Un exemple d'enregistrement (*fig.* 1) montre — sur 2 jours — la variation d'intensité du fondamental. On remarque :

1° Que la composante NS présente deux maximums quotidiens vers 9 h et 22 h T. U., résultat similaire à celui obtenu par M. Stefant au cours de l'été 1962 ([3]).

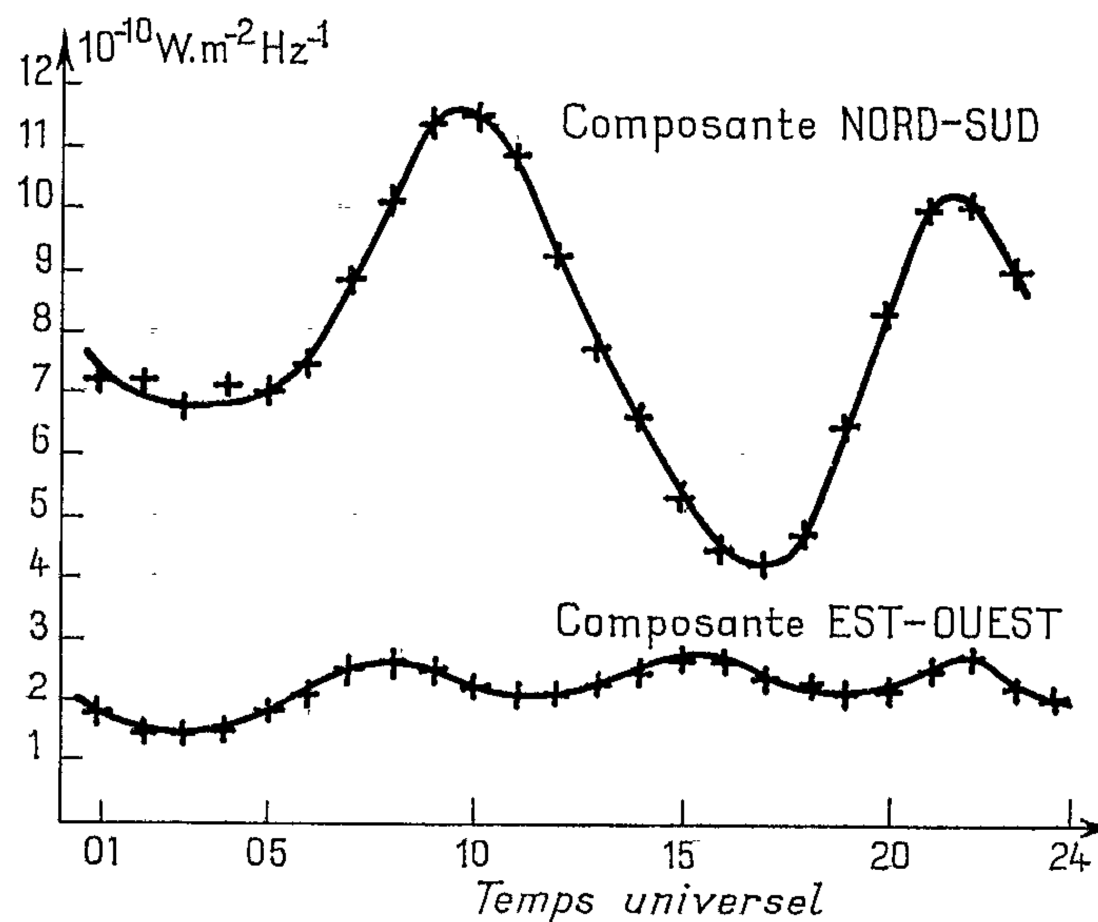


Fig. 2. — Variation diurne moyenne du fondamental pour la période du 19 au 29 août 1964.

2° Que la composante EW — plus faible — présente, elle, trois maximums quotidiens. Deux de ces maximums (le matin et la nuit) correspondent approximativement à ceux de la composante NS, tandis que le troisième, vers 15 h T. U., se produit alors qu'un minimum très marqué apparaît sur la composante orthogonale. Ces résultats sont rendus plus significatifs par le calcul des moyennes sur 10 jours d'enregistrement. Le calcul a été effectué après élévation au carré des amplitudes relevées sur les graphiques; on a ainsi la variation en puissance (*fig.* 2). Le zéro de l'échelle est affecté d'une incertitude importante due au bruit propre de l'appareil qui n'a pas encore été mesuré.

Interprétation. — La cavité Terre-ionosphère est excitée par les éclairs. Les principaux foyers orageux se déplacent au cours de la journée et se développent surtout dans les régions équatoriales de l'Asie, l'Afrique et l'Amérique.

Le champ rayonné dans la cavité par un éclair se compose d'un vecteur électrique radial et d'un vecteur magnétique H tangentiel perpendiculaire

à la direction source-observateur ([4]). Suivant l'azimuth de celle-ci, H aura ou n'aura pas de composante EW ou NS.

Dans le cas des orages d'Asie ou d'Amérique, les deux composantes ont à peu près la même intensité. Il n'en est plus ainsi pour les orages se produisant en Afrique, pour lesquels le vecteur H ayant la direction EW ne donne aucun signal sur la sonde NS. Ces orages se produisant en moyenne vers 16 h locales soit 15 h T. U. on a ainsi l'explication du troisième maximum observé sur la composante EW.

Il reste à expliquer pourquoi l'intensité de cette composante est beaucoup plus faible que celle de la composante NS et à poursuivre cette étude sur les autres harmoniques, les variations relatives de leur intensité devant en effet nous renseigner en plus sur la distance angulaire de la source.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

([1]) R. GENDRIN et R. STEFANT, dans *Propagation of Radio waves at frequencies below* 300 kc/s, Pergamon Press, 1964, p. 371-399.

([2]) BALSER et WAGNER, *J. Geoph. Res.*, 67, 1962, p. 619.

([3]) R. STEFANT, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Paris, 1963.

([4]) J. R. WAIT, dans *Electromagnetic waves in stratified media*, Pergamon Press, 1962, p. 137.

(*Groupe de Recherches Ionosphériques,*
Centre National d'Études des Télécommunications,
3, *avenue de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nature des lignines synthétisées dans les tissus végétaux cultivés* in vitro. *Étude des produits de dégradation.* Note (*) de MM. **Fernand Barnoud**, **Takayoshi Higuchi**, **Jean-Paul Joseleau** et Mme **Andrée Mollard**, présentée par M. Roger Gautheret.

La présence de formes imparfaites ou immatures de lignines dans les substances membranaires des tissus végétaux cultivés *in vitro* paraît une caractéristique très stable. Par des méthodes sélectives de dégradation, nous avons pu établir que les lignines sont, quelle que soit l'espèce étudiée, du type gaïacylique. La teneur en unités syringyles est toujours faible ou très faible.

La nature des lignines synthétisées dans les colonies tissulaires des Gymnospermes et Angiospermes dicotylédones n'a fait l'objet jusqu'ici que de recherches limitées. Caractérisées dans les tissus de *Pinus Strobus* et *Paulownia tomentosa* ([1]), les lignines de *Sequoia sempervirens*, *Syringa vulgaris* et *Carpinus Betulus* ([2]) n'avaient pu l'être que partiellement.

Les résultats présentés ci-dessous apportent de nouveaux éléments sur la structure chimique des lignines présentes dans les tissus de *Daucus carota*, *Rosa wichuraiana*, *Sequoia sempervirens*, *Syringa vulgaris* et *Pelargonium zonale.*

Les milieux sur lesquels ces souches sont entretenues en culture illimitée, leurs caractéristiques morphologiques et anatomiques ont déjà fait l'objet de publications antérieures [([3]) à ([6])].

Toutes les analyses ont été réalisées à partir de colonies tissulaires en croissance très active dont l'âge était de deux mois et demi environ. Après fixation et broyage au mélangeur-broyeur, les tissus sont traités avec l'appareil de Soxhlet par l'éthanol-benzène 1 : 2 et épuisés par l'eau chaude pour l'extraction des polysaccharides hydrosolubles.

Les lignines présentes dans les substances membranaires ont été dégradées par les deux méthodes les plus adaptées aux analyses semi-micro.

a. L'oxydation par le nitrobenzène en milieu alcalin. — Après purification, la séparation des produits d'oxydation a été effectuée par chromatographie sur colonne de Kieselguhr (éluant : isooctane-benzène saturé d'eau 9 : 1) suivie d'une autre chromatographie sur couche mince (éluant : éther diisoamylique saturé d'eau-*n*-butanol 3 : 1). L'aldéhyde syringique, la vanilline et l'aldéhyde *p*-hydroxybenzoïque ont été caractérisés et dosés.

b. L'éthanolyse, suivie de l'oxydation des produits de dégradation par la méthode de Kratzl ([6]). — Cette méthode conduit à l'obtention d'une ou deux dicétones qui sont particulièrement importantes, l'acétyl-vanilloyle (hydroxy-4, méthoxy-3, propyldione (1', 2') 1-phényle) et l'acétyl-syringoyle (hydroxy-4, diméthoxy-3.5 propyldione (1', 2') 1-phényle, car elles caractérisent les structures aryloxy-β gaïacyl-α-glycérol et aryloxy-β syringyl-α-glycérol très spécifiques des lignines. Ces deux dicétones sont

Teneur en lignine et rapport molaire des produits de dégradation des lignines.

Tissus étudiés.		Teneur en lignine (lignine thioglycolique).	Vanilline / Ald. syring.	Acétyl-vanilloyle / Acétyl-syringoyle
Sequoia sempervirens.	Colonies tissulaires (souche AIA, 1958)..........	11,8	-(*)	-(**)
	Colonies tissulaires (souche 2.4-D, 1958)..........	9,7	-(*)	-(**)
	Bois.............	30,4	-(*)	-(**)
Syringa vulgaris.	Colonies tissulaires (souche AIA, 1959)..........	11,4	1 : 0,32	1 : 0,38
	Bois.............	16,0	1 : 2,1	1 : 1,7
Rosa wichuraiana.	Colonies tissulaires (souche 1945)...	8,7	1 : 0,04	1 : 0,09
	Bois.............	16,4	1 : 1,6	1 : 2,1
Pelargonium zonale.	Colonies tissulaires (souche 2.4-D, 1963)..........	-	1 : 0,23	-(***)
	Bois.............	-	1 : 1,05	1 : 1,4
Daucus carota.	Colonies tissulaires (souche β, 1937).	17,2	1 : 0,10	1 : 0,10
Ulmus campestris.	Tiges feuillées cultivées *in vitro* (souche 1962)...	-	1 : 0,86	-

(*) Quantité très importante de vanilline accompagnée d'une petite quantité d'aldéhyde *p*-hydroxybenzoïque et d'une très faible quantité d'aldéhyde syringique.

(**) Présence unique d'acétyl-vanilloyle.

(***) Quantité importante d'acétyl-vanilloyle. Présence d'acétyl-syringoyle

séparées dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus pour les aldéhydes aromatiques. Après coloration par le réactif de Folin et Denis, elles sont dosées par colorimétrie à 650 mμ.

Ces deux méthodes nous ont permis d'établir les rapports molaires vanilline/aldéhyde syringique et acétyl-vanilloyle/acétyl-syringoyle qu'on a également déterminés pour le bois normal des espèces correspondantes. Nous avons pu ainsi établir :

1° que les lignines présentent toutes un caractère commun, celui d'être formées principalement ou exclusivement d'unités monomères du type gaïacylique;

2° que les lignines synthétisées dans les diverses souches de Dicotylédones ne sont pas identiques; elles contiennent en quantités variables des unités syringyles;

3° que le rapport : unités gaïacyles/unités syringyles est très différent de celui trouvé pour les lignines adultes. La méthoxylation du noyau aromatique ne dépasse donc guère le stade gaïacylique. Les différences de

structure au niveau du haut polymère natif par comparaison aux lignines normales doivent donc être importantes.

Il n'est pas encore possible de dire si les lignines synthétisées dans les colonies tissulaires sont des formes imparfaites ou si elles sont des formes immatures, susceptibles d'un enrichissement en noyaux du type syringyle.

Des travaux sont en cours pour élucider cet aspect de la lignification dans les tissus végétaux cultivés *in vitro*.

La détermination des teneurs en lignines par la méthode à l'acide thioglycolique montre que dans toutes les souches étudiées et qui représentent des types très différents de colonies tissulaires, ces substances aromatiques polymérisées sont présentes en quantités importantes et d'ailleurs assez voisines.

Compte tenu de ce que certaines des souches étudiées sont cultivées depuis de très nombreuses années, on peut en déduire que la synthèse des substances membranaires à caractère de lignine est une propriété physiologique stable des tissus végétaux cultivés *in vitro*. Il serait intéressant d'étudier la relation entre le degré d'évolution des lignines synthétisées et le pouvoir de différenciation des tissus.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) T. HIGUCHI et coll., *J. Jap. Wood Res. Soc.*, 6, 1960, p. 229.
(2) F. BARNOUD, *Thèse*, Université de Grenoble, 1962.
(3) P. NOBÉCOURT, *Bull. Soc. Bot. Suisse*, 65, 1955, p. 475.
(4) P. NOBÉCOURT, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 817.
(5) F. BARNOUD, *Thèse*, Université de Grenoble, 1962.
(6) K. KRATZL et coll., *Monatsh. Chem.*, 88, 1957, p. 721.

(*Laboratoire de Biosynthèse de la Cellulose de la Faculté des Sciences de Grenoble, 44, av. Félix Viallet, Grenoble, Isère.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les extraits de zeste de* Citrus Limonum, *de* C. sinensis *et de* C. Bigaradia, *facteurs de croissance des tissus de topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de MM. **Raymond Garestier**, **Jean-Claude Chénieux**, **Jean Lamy** et Mme **Denise Pasty**, transmise par M. Roger Gautheret.

On provoque une croissance notable de fragments de tubercules de topinambour en les cultivant sur milieux contenant des extraits aqueux de zeste de citron, d'orange douce et d'orange amère. Les facteurs mitotiques présents dans ces extraits ne sont pas engendrés, ni sensiblement détruits par la stérilisation à 110° pendant 20 mn des milieux de culture.

Divers auteurs, Kovoor, Khalifah, Garestier et coll., ont montré la présence de facteurs de croissance dans certains organes de diverses espèces de Rutacées : jus d'Orange douce ([1]), Orange verte ([2]), zeste d'*Aegle* ([4]) et de Pamplemousse ([7]), feuilles de Rue ([6]) de *Skimmia* ([3]), de *Jaborandi* ([5]), de *Xanthoxylon* ([8]), de Buchu ([9]), de Citronnier ([10]),. Khalifah isole une substance de nature non indolique qu'il appelle « Citrus auxin » ([2]).

Le test de croissance utilisé est soit la courbure du coléoptile d'avoine ([2]), soit le développement de fragments de tubercules de topinambour cultivés *in vitro* [([1]), ([3]) à ([10])].

Dans cette Note, nous étendons ces résultats au zeste de trois autres espèces de Rutacées : citron (*Citrus Limonum*, Risso), orange douce (*Citrus sinensis*, Osbeck) orange amère (*Citrus Bigaradia*, Risso).

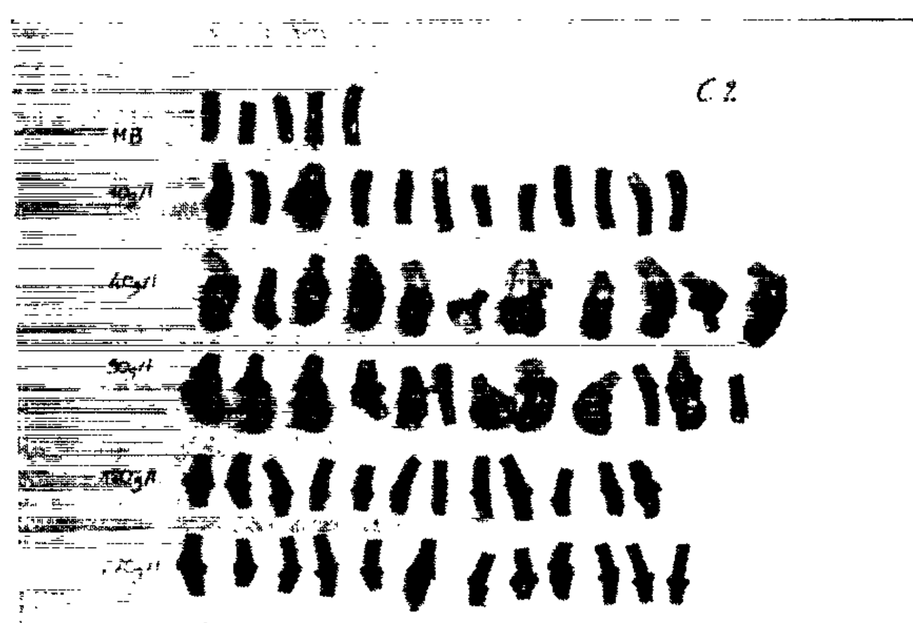


Fig. 1. — Extrait aqueux de zeste de citron.

Technique. — Les fruits mûrs, quelle que soit leur origine, sont soigneusement lavés à l'eau savonneuse, à l'alcool à 70° puis rincés à l'eau distillée. Les zestes sont découpés en fins morceaux. Par macération, ou emploi de l'appareil de Soxhlet, ils fournissent les extraits aqueux qui sont incorporés, à diverses concentrations au milieu de culture dit milieu de base (M. B.), milieu contenant 8 °/₀₀ d'agar et 30 °/₀₀ de glucose, les éléments minéraux

d'une solution de Knop au demi et lesol igoéléments de la solution d'Heller. C'est sur ces milieux que sont cultivés des fragments de tubercules de topinambour suivant une technique précédemment exposée ([4]). Dans une série d'expériences les explantats utilisés sont découpés au scapel; dans une autre, la dernière en date, ils sont obtenus cylindriques, bien calibrés avec un trocart et une tronçonneuse à deux lames de rasoir parallèles ([12]).

L'activité des divers extraits est déterminée par pesée et étude histologique des explantats. Pour l'étude histologique nous utilisons toujours la technique de coloration recommandée par R. J. Gautheret ([11]).

Résultats. — Plus de 40 expériences correspondant à environ 2 500 tubes de culture contenant les extraits de zeste des trois espèces étudiées ont été réalisées. La concordance des résultats obtenus nous permet de ne mentionner ici que quelques-uns d'entre eux.

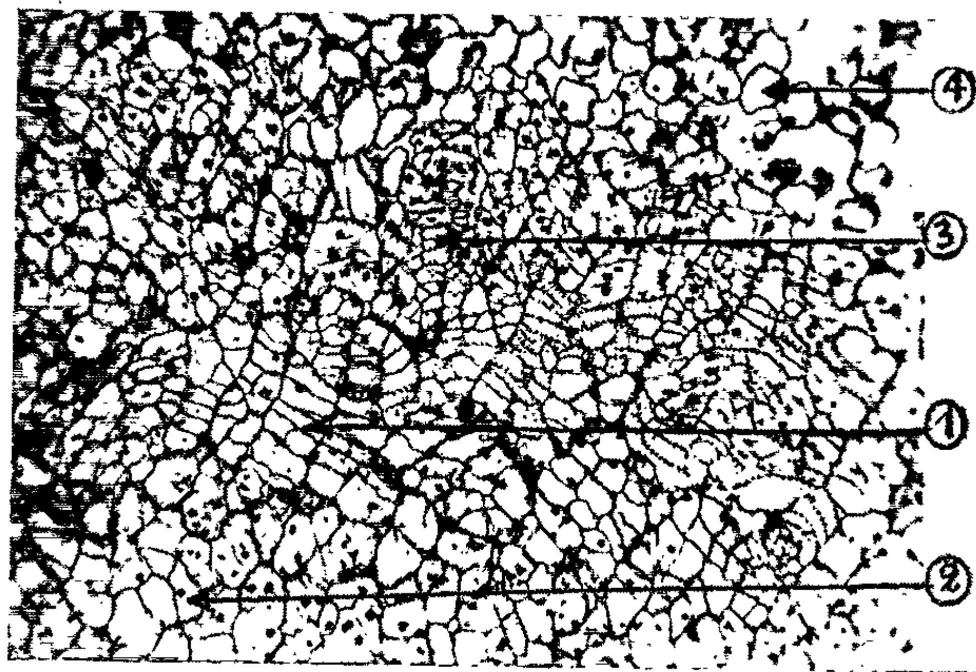


Fig. 2. — Extrait aqueux de zeste de citron.

(1) Parenchyme néoformé à aspect de cambium. — (2) Parenchyme primitif. — (3) Nouveaux faisceaux libéro-ligneux. — (4) Nouvelles cellules dissociées.

On constate que sous l'action des extraits aqueux incorporés au milieu de culture il y a toujours croissance pondérale et multiplication cellulaire des explantats.

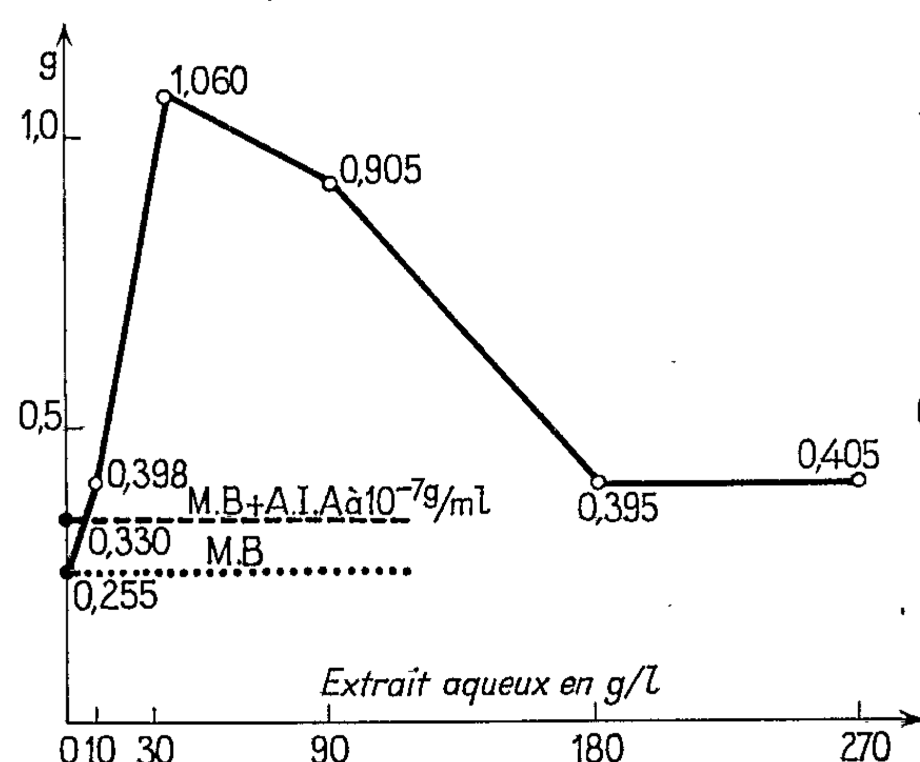
Macroscopiquement on observe que la croissance des fragments de topinambour débute à la zone de contact air et milieu de base. Elle s'étend progressivement à toute la partie immergée et parfois à la partie émergée (*fig.* 1). Elle se manifeste sous forme de tumeurs irrégulières.

Cette croissance est parfois si active qu'elle se traduit pondéralement par un poids frais pouvant dépasser quatre fois celui du témoin provenant d'un milieu sans A. I. A. (*fig.* 3). Elle dépend de la concentration en extrait aqueux. Il est possible de mettre en évidence l'existence de concentrations minimale, optimale et maximale (tableau I et *fig.* 3). Lorsque les concentrations des milieux de culture en extraits sont trop fortes, les morceaux de topinambour prolifèrent légèrement pendant quelque temps,

puis brunissent et meurent. Les extraits aqueux des divers zestes sont donc toxiques aux doses supérieures aux doses maximales.

TABLEAU I.

	Orange douce.				Orange amère.		
Concentrations (g/l)	0	50	100	200	0	40	80
Poids moyen (mg)	374	1 004	855	1 207	235	428	491



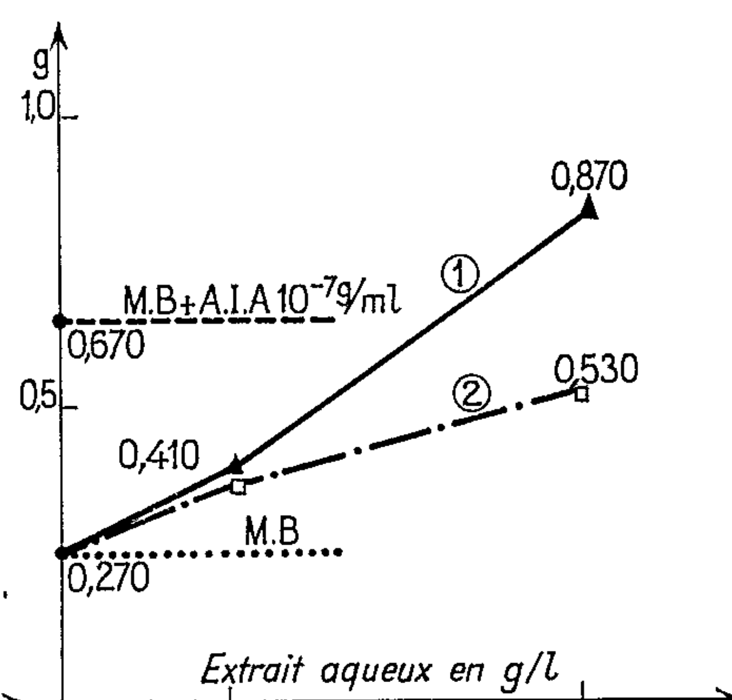


Fig. 3. Extrait aqueux de citron « Nica ». Fig. 4.

(1) Extrait incorporé au M. B. et stérilisé à 110° pendant 20 mn. — (2) Extrait stérilisé à 120° pendant 30 mn puis incorporé au M B. et stérilisé de nouveau à 110° pendant 20 mn.

Cette croissance importante traduit une reprise de l'activité mitotique. L'examen des coupes histologiques d'explantats provenant de milieux à extraits d'orange douce, d'orange amère, de citron montre l'existence de zones proliférant activement. Il se forme de nouveaux tissus parenchymateux à cellules plus petites que celles du parenchyme primitif, de nouveaux faisceaux libéro-ligneux disposés en anneaux ou en ilots, parfois le parenchyme néoformé se dissocie à la périphérie en cellules sphériques (*fig.* 2).

Les extraits aqueux des trois sortes de zeste contiennent donc des facteurs de division cellulaire. Ces facteurs ont-ils une existence naturelle ? En particulier, quelle est l'influence de la stérilisation des milieux à 110° pendant 20 mn.

Dans ce but, diverses expériences ont été réalisées. Nous rapportons celles faites avec des extraits aqueux de citron (*fig.* 4 et 5).

L'étude des graphiques des figures montre :

1° que dans tous les cas, les extraits sont actifs;

2° que l'action de la chaleur entraîne une diminution de l'activité mitotique des extraits et cela d'autant plus que sa durée d'action est plus longue et que le degré de température est plus élevé.

On doit donc admettre que les facteurs de croissance existant dans les extraits aqueux ne sont pas engendrés par la stérilisation et qu'ils sont,

du moins en première approximation, relativement stables. On peut penser en effet qu'il y a par la chaleur soit destruction partielle des facteurs de croissance, soit production de facteurs toxiques, donc dans les deux cas, diminution de l'intensité d'action des facteurs mitotiques.

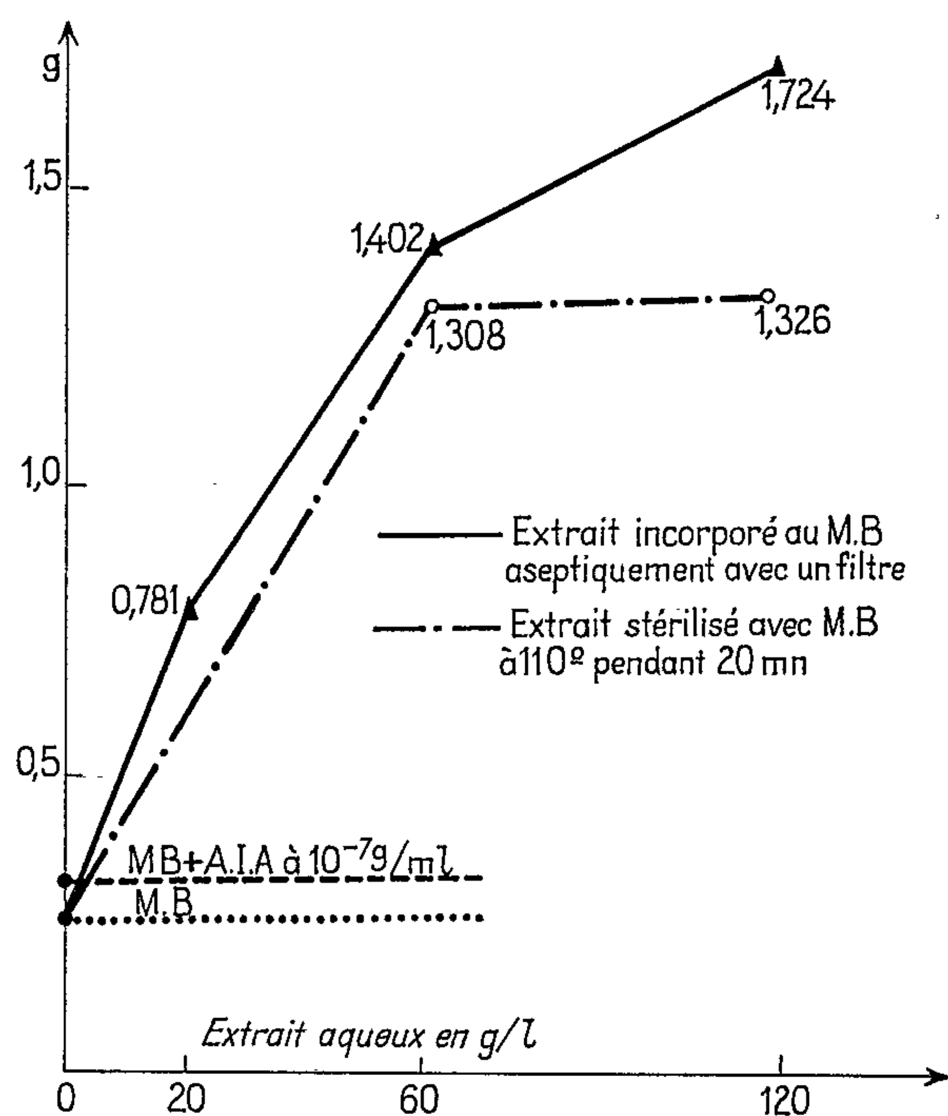


Fig. 5. — Extrait aqueux de citron « Sunkist ».

En conclusion, il existe dans les extraits aqueux d'orange douce, d'orange amère, de citron, des facteurs de croissance capables de provoquer une reprise de l'activité mitotique de tissus de tubercules de topinambour cultivés *in vitro*. Ces facteurs ne sont pas engendrés, ni sensiblement détruits par autoclavage des milieux de cultures.

(*) Séance du 7 septembre 1964.

(1) A. Kovoor, *Ann. Biol.*, 30, 1957, p. 417.
(2) R. A. Khalifah, L. N. Lewis et C. W. Coggins, *Science*, 172, 1963, p. 399.
(3) R. Garestier, J. C. Chenieux et D. Pasty, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1477.
(4) R. Garestier, D. Pasty et J. Provansal, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1482.
(5) R. Garestier et J. C. Chenieux, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1376.
(6) R. Garestier, D. Pasty et M. H. Louvet, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1148.
(7) R. Garestier et coll., *C. R. Soc. Biol.*, séances des 23 mai et 20 juin 1964 (sous presse).
(8) *Ibid.*
(9) *Ibid.*
(10) R. Garestier et coll., *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3341.
(11) R. J. Gautheret, *Rev. gén. Bot.*, 60, 1953, p. 129.
(12) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, p. 189.

(Laboratoire de Biologie cellulaire et végétale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement de* Vitis vinifera, *variété « Merlau », soumise à différents types d'alimentation minérale sur sable en milieu contrôlé.* Note (*) de M. **Jacques Delmas**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les techniques de culture en solution contrôlée ont été appliquées à la Vigne, var. *Merlau.* Les relations entre divers types d'alimentation minérale et la croissance font apparaître l'existence d'un niveau critique pour chaque élément étudié et d'un équilibre optimal entre les éléments considérés (phosphore et potassium). Pour chaque insuffisance minérale ou déséquilibre alimentaire, on observe l'apparition et le développement de phénomènes morphologiques et de pigmentations caractéristiques, dont certains non encore décrits.

L'étude des végétaux conduite en milieu contrôlé, sur sable avec solution nutritive ou directement sur solution, a fait l'objet de diverses recherches sur de nombreuses cultures.

Les techniques ont été mises au point, notamment par E. J. Hewitt ([1]), M. V. Homes et coll. [([2]), ([3]), ([4])], G. Drouineau ([5]). En ce qui concerne le genre *Vitis*, les premières études portant sur l'alimentation minérale en milieu contrôlé ont été effectuées sur certaines variétés des espèces américaines : *Vitis rotundifolia* var. *Muscadine* par T. B. Hagler et L. E. Scott ([6]) et *Vitis labrusca* var. *Concord* par E. L. Bergman et A. L. Kenworthy ([7]).

Mme S. Blanc a cultivé *Vitis riparia*, *Vitis riparia* × *Vitis Berlandieri* (41 B) et *Vitis vinifera* sur sable en solution nutritive diluée, pour des études particulières relatives à la résistance des porte-greffes à la chlorose calcaire ([8]).

Enfin, C. F. Ehlig s'est attaché aux effets de la « salinité » sur des variétés de *Vitis vinifera* ([9]).

Il n'a pas été effectué jusqu'alors de recherche d'ensemble sur le comportement de cette dernière espèce en fonction de différents équilibres alimentaires en milieu contrôlé.

Nous avons cultivé la Vigne en pots à double compartiment, la solution étant appliquée *per ascensum* sous concentration et équilibre minéral constants pendant toute la durée de la période végétative. La Vigne est soumise aux facteurs externes saisonniers, précipitations exceptées (serre à toit et parois escamotables). Nos premiers travaux, effectués en 1957 sur sable, en milieu nutritif contrôlé, ont fait apparaître un optimum de croissance correspondant à un équilibre phosphore-potassium déterminé : ainsi, pour une valeur de potassium de 100 mg/l, la croissance maximale fut obtenue avec une concentration de 20 mg de phosphore par litre. A la suite de ces essais préliminaires, une étude d'ensemble a été entreprise. Dans le tableau I sont consignés quelques-uns des résultats significatifs obtenus. On note l'existence d'un palier de croissance optimale

pour un taux de phosphore compris entre 10 et 50 mg/l dans nos conditions expérimentales et en fournissant à la plante une quantité de fer suffisante, le fer constituant en effet un facteur limitant de l'utilisation du phosphore.

TABLEAU I.

Influence du phosphore et du potassium sur le développement de Vitis vinifera var. *Merlau.*

Composition de la solution : N = 135 mg/l ; Mg = 36 mg/l ; Ca = 140 mg/l ; + oligo-éléments en quantité suffisante.

	Infl. de P (K = 100 mg/l). P (mg/l).					Infl. de K (P = 10 mg/l). K (mg/l).			
	2.	5.	10.	20.	50.	10.	50.	100.	200.
Pousse moyenne totale (cm) des branches principales à la maturation (1962-1963)...	124 (¹)	440 (²)	587 (²)	467 (¹)	469 (²)	–	582 (²)	587 (²)	–
Bois de la taille d'hiver (déc. 1963) (g par pied)...	11,5	109	161	157	117	–	186	161	–
Pousse 1964 (cm) à la maturation (branches princ.) ...	146	746	1 017	903 (³)	999	562	1 098	1 017	934
Retard à la véraison (stade 50 %) par rapport au trait. optimal (jours)	Pas de fruit	5	1	Irrégulier		16	0	1	1
Volume de jus (ml par kg de raisin)...............	–	510	655	–	635	580	575	655	550

(¹) Année 1962.
(²) Année 1963.
(³) Vignes provenant d'un lot P_2 1962.

L'insuffisance de potassium provoque une réduction de croissance (réf. 1964) et un retard remarquable de la véraison. Il semble qu'à partir de 50 mg/l, dans les conditions de l'expérience, un palier de croissance optimale soit atteint. L'optimum de croissance est obtenu pour l'équilibre

$$P = 10 ; \quad K = 50 \quad mg/l,$$

l'alimentation azotée — comme celle en tous les autres éléments et notamment le magnésium, le fer et le manganèse — étant choisie de façon à ne pas constituer un facteur limitant.

Outre la mise en évidence de paliers de croissance optimale et d'un équilibre optimal, ces études ont permis la description précise des caractères morphologiques ou des pigmentations pour chaque type d'alimentation. Nous avons pu ainsi observer, outre les caractères connus des insuffisances alimentaires (P, K, Mg, Fe notamment) des aspects non encore décrits, tels que l'enroulement du limbe sur la face supérieure, le port

« pleureur » des feuilles et l'accumulation d'anthocyane au niveau des nervures et des pétioles en cas d'insuffisance phosphorique, ou tels que l'enroulement du limbe sur la face inférieure et les symptômes de chlorose ferrique en cas d'excès de phosphore.

Par ailleurs, tous les symptômes observés dans les conditions naturelles et attribués à l'insuffisance d'un élément donné, sont retrouvés identiques dans nos conditions expérimentales contrôlées pour l'élément considéré.

Enfin, le « redressement » de l'alimentation se traduit toujours et très rapidement par le développement d'un nouveau système foliaire sain qui remplace fonctionnellement le système primitif fortement perturbé par telle ou telle insuffisance (N, P, K, Mg, Fe) ou déséquilibre.

TABLEAU II.

Influence du phosphore et du potassium sur les taux des éléments minéraux dans la feuille de Vitis vinifera, var. *Merlau* (base des rameaux) *à la véraison* (exprimé en méquiv % de matière sèche).

N = 135 mg/l ; Mg = 36 mg/l ; Ca = 140 mg/l + oligo-éléments.

		Infl. de P (K = 100 mg/l). P (mg/l).					Infl. de K (P = 10 mg/l). K (mg/l).			
		2.	5.	10.	20.	50.	10.	50.	100.	200.
N	1962-1963...	274,3	473,2	533,2	372,8	578,1	-	535,3	533,2	-
	1964.........	378,7	372,3	363,8	338,3	355,3	376,6	365,9	363,8	365,9
P	1962-1963...	8,7	7,7	12,6	30,0	82,1	-	14,5	12,6	-
	1964.........	6,8	6,8	17,4	18,4	165,0	26,2	15,5	17,4	17,4
K	1962-1963...	52,4	33,0	32,0	34,0	35,8	-	16,9	32,0	-
	1964.........	79,5	48,6	44,2	31,2	45,3	10,2	19,2	44,2	70,8
Ca	1962-1963...	121,0	124,0	145,5	150,5	160,5	-	151,0	145,5	-
	1964.........	103,0	137,5	185,0	155,0	177,5	207,5	220,0	185,0	149
Mg	1962-1963...	18,9	19,8	29,6	28,8	38,7	-	34,5	29,6	-
	1964.........	30,4	39,5	56,8	44,4	82,3	97,1	71,6	56,8	41,1

La réaction de la plante aux divers traitements s'est également traduite par des différences importantes dans l'absorption des ions minéraux. Le tableau II donne l'exemple de l'influence des variations de phosphore et de potassium dans l'alimentation sur la composition minérale des feuilles à la véraison.

On remarque que l'absorption de phosphore, ainsi que celle de calcium et magnésium, est d'autant plus grande que la solution est plus riche en phosphore. L'inverse paraît se produire pour le potassium. Par ailleurs, l'absorption de potassium est d'autant plus grande que la solution est plus riche en cet élément; cet enrichissement réduit l'absorption du magnésium et, pour un taux de potassium supérieur à 10 mg/l, celle du phosphore.

Ni le phosphore, ni le potassium n'ont en général d'influence significative, pour les équilibres considérés, sur l'alimentation azotée, le niveau d'azote dans l'alimentation étant suffisamment élevé.

Conclusions. — L'étude de la nutrition de la Vigne en solution contrôlée permet de mieux connaître ses besoins et son comportement. Nous avons précisé la valeur des taux de phosphore et de potassium conduisant à la meilleure croissance et complété la gamme des indices de diagnostic des carences. Enfin, les rapprochements effectués avec les vignes cultivées en place ont permis de diagnostiquer à coup sûr et de traiter efficacement les carences principales (P, K, Mg, Fe).

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) E. J. Hewitt, *Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition*, Commonwealth Agr. Bureau, 1952.

(2) M. J. Homes, *Détermination rationnelle des besoins des plantes en éléments nutritifs*, 14th Intern. Hort. Congress, 1955.

(3) G. H. J. Van Schoor, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1955.

(4) G. H. J. Van Schoor, *Ann. Phys. Vég. Univ. Bruxelles*, 1957.

(5) G. Drouineau, P. Gouny et Mlle R. Mazoyer, *Les conditions de milieu et la nutrition de la plante dans les cultures sur sable et dans le sol*, XIIIe Congrès d'Horticulture, 1952.

(6) T. B. Hagler et L. E. Scott, *Proc. Amer. Soc. Hort. Sc.*, 53, 1949, p. 247-252.

(7) E. L. Bergman, A. L. Kenworthy et coll., *Proc. Amer. Soc. Hort. Sc.*, 75, 1960, p. 329-340.

(8) D. Blanc-Aicard et G. Drouineau, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1614.

(9) C. F. Ehlig, *Proc. Amer. Soc. Hort. Sc.*, 76, 1960, p. 323-331.

(Station d'Agronomie C.R.A.S.O., Pont-de-la-Maye, Gironde.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude d'une carence en calcium observée chez le* Lycopersicum racemigerum *cultivé sur un milieu relativement riche en potassium et pauvre en calcium.* Note (*) de M[lle] **Danielle Scheidecker**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les troubles observés paraissent imputables à une carence en calcium induite par l'excès de potassium, et, plus précisément, à un ralentissement du transport du calcium vers et dans les parties aériennes.

Des plants de Tomate « Groseille rouge » (*Lycopersicum racemigerum* L.), âgés de deux mois, ont été cultivés, en aquiculture stricte, sur deux solutions nutritives différant par les proportions des trois principaux cations, dont les concentrations équivalentaires variaient à l'intérieur d'une somme constante (18,31 méquiv) dans les rapports (en %) :

	K^+.	Ca^{++}.	Mg^{++}.
Solution (*a*)	30	45	25
» (*b*)	85	9	6

Les concentrations des autres ions (NH_4^+, NO_3^-, $PO_4H_2^-$, $SO_4^=$) étaient identiques pour les deux solutions.

Le volume des solutions et leur rythme de renouvellement (tous les 3 ou 4 jours) ont été calculés pour assurer l'apport suffisant en valeur absolue de tous les éléments et la constance approchée (à 10 % près environ) du milieu nutritif.

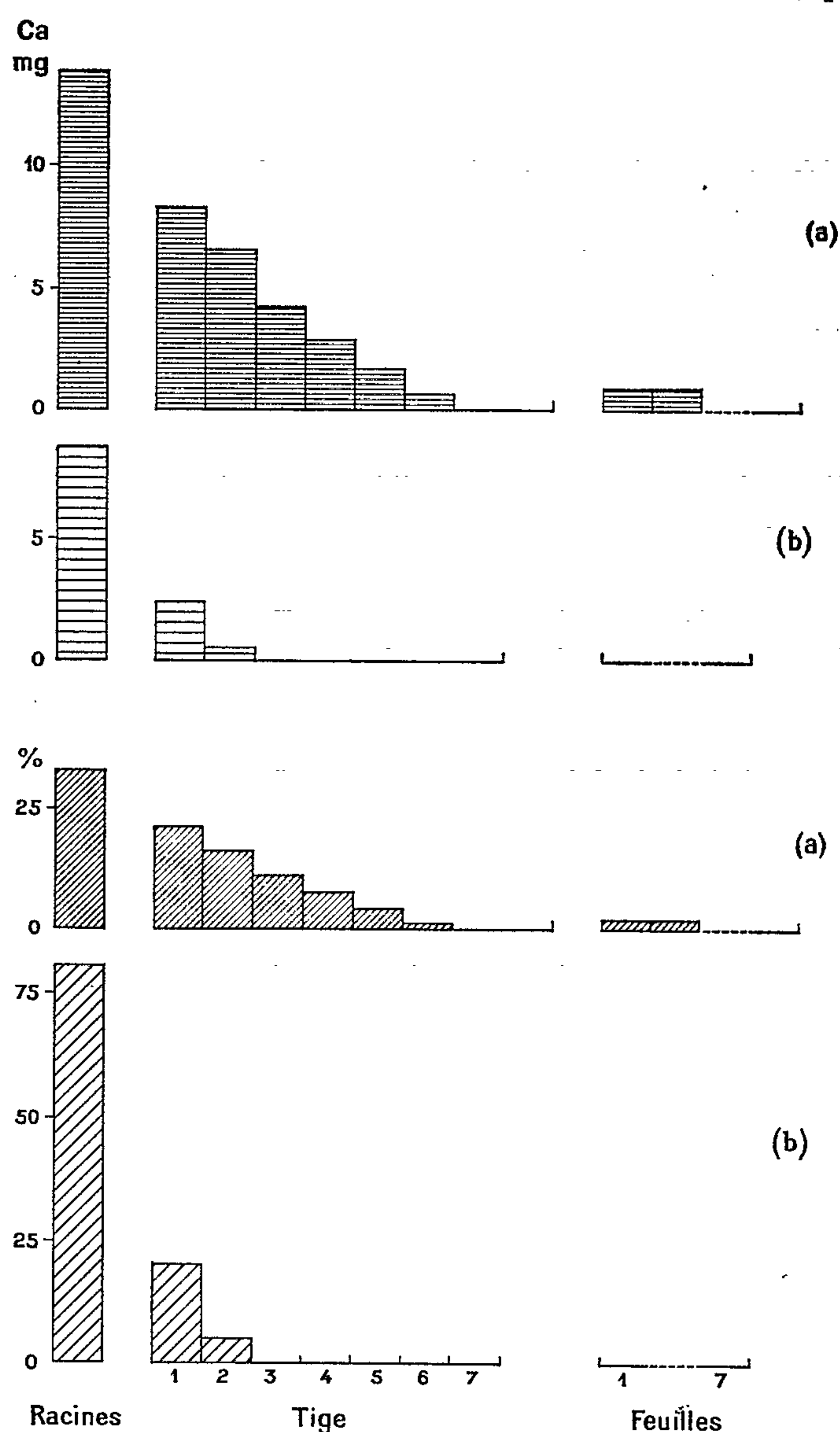
Les organes aériens des plantes du traitement (*b*) présentaient, à partir de la sixième semaine environ, des symptômes pathologiques : ralentissement ou arrêt de la croissance, nécrose des organes jeunes, « blossom-end-rot » des fruits. L'analyse des plantes entières montrait une baisse du taux moyen de calcium et une élévation du taux de potassium. La nature des symptômes observés, la composition élémentaire des plantes et son évolution au cours du temps ([1]) conduisaient à attribuer les troubles à une carence en calcium, qui pouvait être provoquée par la faible concentration en calcium (1,62 méquiv/l) ou par la forte concentration en potassium (15,61 méquiv/l) de la solution (*b*).

L'étude plus approfondie de cette carence, comprenant, d'une part, des expériences de durée relativement courte (1 à 30 h) d'absorption en présence de calcium marqué (0,3 mCi/l), d'autre part, la détermination, par dosage chimique, des taux de calcium et de potassium des différentes catégories d'organes, a fourni les précisions suivantes :

1° Si, pour les organes aériens, les symptômes observés sont exactement comparables à ceux décrits par les auteurs pour la carence calcique de la Tomate [([2]), ([3])], les racines — contrairement à ce qu'on observe en cas de carence primaire en calcium — gardent, par contre, toujours un aspect

et un taux de croissance comparables à ceux des plantes normalement alimentées.

2° De même, alors que le taux de potassium des parties aériennes des plantes (*b*) est nettement plus élevé et le taux de calcium nettement plus faible que chez les plantes convenablement alimentées [surtout chez les feuilles jeunes de la pousse sommitale : (*a*) Ca = 0,80 g % de matière sèche; K/Ca = 5,1; (*b*) Ca = 0,27 g % de matière sèche; K/Ca = 19,7], les racines des plantes (*b*) sont, au bout de trois semaines, plus riches en



Répartition, après 30 h, du calcium absorbé à partir des solutions (*a*) et (*b*).
(Plantes âgées de 117 jours. Expérience conduite à l'aide de calcium marqué. Résultats exprimés en valeur absolue : milligrammes par plante, et en valeur relative : pourcentage du total absorbé. Les numéros désignent les segments successifs de tige, de 50 en 50 cm, à partir du collet, et les lots de feuilles correspondants).

calcium (0,90 g % de matière sèche contre 0,66) et, au bout de deux mois, à peine moins riches (0,68 g % de matière sèche contre 0,84) que celles des plantes témoins (*a*).

3° Les expériences d'absorption à l'aide de calcium marqué ont montré que la vitesse d'absorption de cet élément dans les racines est réduite chez les plantes cultivées sur le milieu (*b*), mais à un degré bien moindre que son transport vers les organes aériens et à l'intérieur de ceux-ci.

Ces trois résultats se corroborent parfaitement pour nous indiquer que les troubles observés ne sont pas dus à une insuffisance de calcium (croissance des racines non modifiée, taux de leur calcium à peine affecté).

Comme un abaissement du magnésium, surtout dans le même rapport que le calcium, n'a jamais été signalé comme susceptible d'abaisser le taux de calcium, au contraire, l'effet semble imputable à l'excès (au moins relatif) du potassium.

Les dosages chimiques, comme l'observation directe des migrations par le calcium radioactif, s'accordent à situer l'induction de la carence, non pas au niveau de l'absorption, mais du transport vers les parties aériennes et à l'intérieur de celles-ci. Ainsi se trouve mise en évidence une carence induite au niveau de la conduction : il serait intéressant de préciser la nature de cette action, qui implique, vraisemblablement, une perturbation dans le transport actif du calcium.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) D. Scheidecker et H. Guenin, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 6, n° 1, 1960, p. 60-63.

(2) G. T. Nightingale, R. M. Addoms, W. R. Robbins, et L. G. Schermerhorn, *Plant Physiol.*, 6, 1931, p. 605-630.

(3) G. Singh Kalra, *Bot. Gaz.*, 118, 1956, p. 18-37.

(4) D. A. Barber et H. V. Koontz, *Plant Physiol.*, 38, 1963, p. 60-65.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de la Sorbonne, 1, rue Victor Cousin, Paris 5e.*)

ECOLOGIE VÉGÉTALE. — *Une méthode nouvelle d'*interdatation *des anneaux ligneux.* Note (*) de Mlle **Françoise Serre**, transmise par M. Louis Emberger.

La méthode exposée a été mise au point au cours d'études dendrochronologiques, les premières tentées en Europe méditerranéenne, appliquées à *Pinus halepensis* Mill. (1) et centrées sur la recherche du déterminisme des variations des anneaux ligneux. Basée sur une comparaison de l'ensemble des caractères du bois final et, accessoirement, de quelques caractères du bois initial des anneaux, elle permet de résoudre le problème de la datation.

En dendrochronologie, la datation absolue des anneaux de croissance nécessite l'établissement préalable du synchronisme de suites d'anneaux ligneux d'arbres différents. L'établissement de ce synchronisme, que nous appellerons « interdatation » pour traduire le terme de *crossdating* des auteurs américains, est réalisé jusqu'à présent, essentiellement sur les variations brusques de l'épaisseur des anneaux complets et, plus exactement sur l'existence de séquences caractéristiques d'anneaux.

Chez le Pin d'Alep, l'établissement du synchronisme de suites d'anneaux s'est heurté à la difficulté de l'absence de séquences caractéristiques quant aux épaisseurs des anneaux complets. L'épaisseur et l'aspect du bois final, quelquefois l'aspect du bois initial de ces anneaux — jamais l'anneau complet — présentent des variations assez nettes; quelle que soit son épaisseur, le bois final peut être régulièrement de plus en plus sombre vers sa limite externe ou coupé de bandes foncées tranchant sur un fond relativement plus clair. Nous avons donc basé notre « interdatation » sur l'ensemble de ces variations figurées dans des diagrammes construits sur papier transparent.

Selon l'épaisseur du bois final, évaluée sur le nombre d'assises des tracheïdes, nous avons distingué des classes et des catégories de bois final, représentées par un trait vertical de hauteur et d'épaisseur variables. Les traits verticaux sont barrés d'autant de traits horizontaux qu'il y a de bandes sombres. Le nombre de canaux sécréteurs du bois final, les bois initiaux anormaux, etc. sont également représentés par des signes conventionnels (*cf.* légende des diagrammes : représentation symbolique des caractères).

Chaque diagramme représente les carottes prélevées sur un seul arbre, au même niveau, selon trois expositions. Vu le but particulier de notre étude, seuls ont été représentés les bois finals des 25 à 30 derniers anneaux; le bois final du dernier anneau a été éliminé, parce que peut-être incomplètement formé.

L'« interdatation » est d'abord une comparaison des divers éléments d'un même diagramme : leur comparaison permet d'établir le parallélisme total ou partiel des carottes (diagrammes 1 et 2, carottes SW_1, SW_2, SE_1, N_1).

REPRESENTATION SYMBOLIQUE DES CARACTERES UTILISES DANS L'INTERDATATION DU BOIS DU PIN D'ALEP.

CLASSE DE BOIS FINAL MINCE : 1 A 10 ASSISES DE FIBRES.

CATEGORIE A :
BOIS FINAL TRES MINCE:
- 1 ASSISE DE FIBRES (1 POINT).
- 2 ASSISES DE FIBRES (2 POINTS).

CATEGORIE B :
BOIS FINAL MINCE:
3 A 6 ASSISES DE FIBRES.

CATEGORIE C :
BOIS FINAL MINCE A MOYENNEMENT EPAIS:
7 A 10 ASSISES DE FIBRES.

CLASSE DE BOIS FINAL MOYENNEMENT EPAIS : 11 à 20 ASSISES DE FIBRES.

CATEGORIE A' :
BOIS FINAL MOYENNEMENT EPAIS A MINCE :
11 A 14 ASSISES DE FIBRES.

CATEGORIE B' :
BOIS FINAL MOYENNEMENT EPAIS :
15 A 17 ASSISES DE FIBRES.

CATEGORIE C' :
BOIS FINAL MOYENNEMENT EPAIS A EPAIS :
18 A 20 ASSISES DE FIBRES.

CLASSE DE BOIS FINAL EPAIS : 21 à 40 ASSISES DE FIBRES ET PLUS.

CATEGORIE A" :
BOIS FINAL EPAIS A MOYENNEMENT EPAIS :
21 A 25 ASSISES DE FIBRES.

CATEGORIE B" :
BOIS FINAL EPAIS :
26 A 40 ASSISES DE FIBRES ET PLUS.

BANDES SOMBRES :
a) DANS LA CLASSE DE BOIS FINAL MINCE :
— DISTINCTES
— PEU DISTINCTES

b) DANS LES CLASSES DE BOIS FINALS MOYENNEMENT EPAIS ET EPAIS :
— DISTINCTES
— PEU DISTINCTES

1, 2, 3 BANDES SOMBRES DANS LE BOIS FINAL (LOCALISATION EXACTE NON PRECISEE - FIGURATION VALABLE POUR CHACUNE DES CATEGORIES B,C,A',B',C',A",B" PRECEDEMMENT DISTINGUEES).

1, 2 BANDES SOMBRES AU DEBUT DU BOIS FINAL SUIVIES D'UNE ZONE PLUS CLAIRE DE BOIS FINAL (FIGURATION VALABLE POUR CHACUNE DES CATEGORIES B,C,A',B',C',A",B").

DEUX BANDES SOMBRES DANS LE BOIS FINAL, L'UNE INTERNE, L'AUTRE EXTERNE, SEPAREES PAR UNE ZONE TRES CLAIRE DE BOIS FINAL (FIGURATION VALABLE POUR CHACUNE DES CATEGORIES B,C,A',B', C', A", B").

FIBRES IRREGULIERES ET EN DESORDRE
PEU NOMBREUSES
NOMBREUSES
RENCONTREES DANS LE BOIS INITIAL ET DANS LE BOIS FINAL.

ANOMALIES :
- FENTES,
- ZONES IMPREGNEES DE RESINE,
- COLLAGE.

CANAUX RESINIFERES DANS LE BOIS FINAL (LE NOMBRE DE CROIX REPRESENTE LE NOMBRE DE CANAUX).

BOIS INITIAL SOMBRE RELIANT DEUX BOIS FINALS POURVUS OU NON DE CANAUX RESINIFERES.

BOIS INITIAL SOMBRE PEU DISTINCT.

BOIS FINAL DEDOUBLE SUR UNE PARTIE DE SA LONGUEUR.

—?— DISTINCTION DIFFICILE ET DOUTEUSE DE DEUX BOIS FINALS SUCCESSIFS.

? INTERPRETATION DOUTEUSE.

=== SEQUENCE CARACTERISTIQUE.

BOIS FINALS CARACTERISTIQUES.

O SEQUENCE OU BOIS FINALS CARACTERISTIQUES, COMMUNS A PLUSIEURS DIAGRAMMES.

Cette comparaison permet de préciser la nature de certains bois finals douteux dédoublés par exemple, et dont on ne sait s'ils représentent un bois final unique à deux bandes sombres ou deux bois finals distincts directement

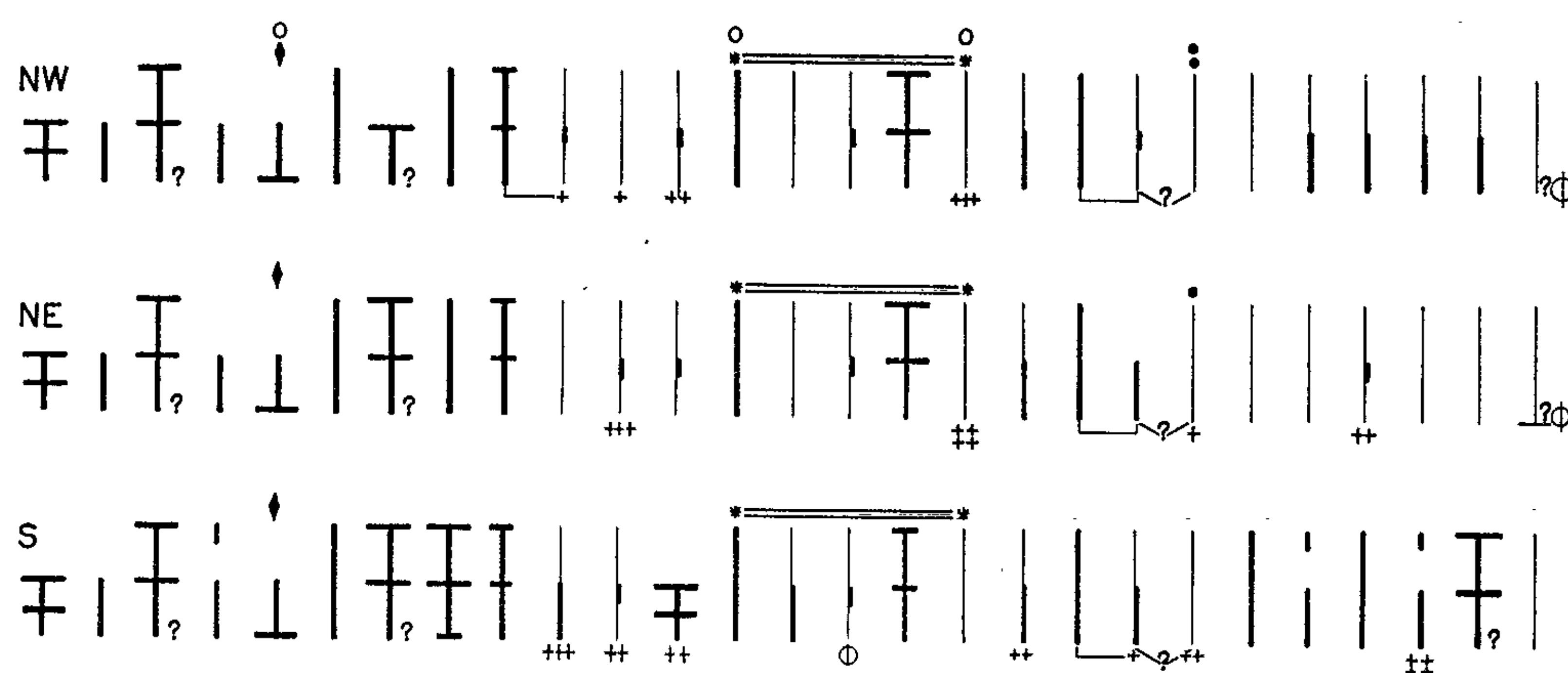


Diagramme 1. — Arbre exposé au Nord.

accolés; elle met en évidence certains bois finals caractéristiques ou certaines séquences caractéristiques de bois finals; elle révèle enfin, quelquefois, un nombre anormal de bois finals.

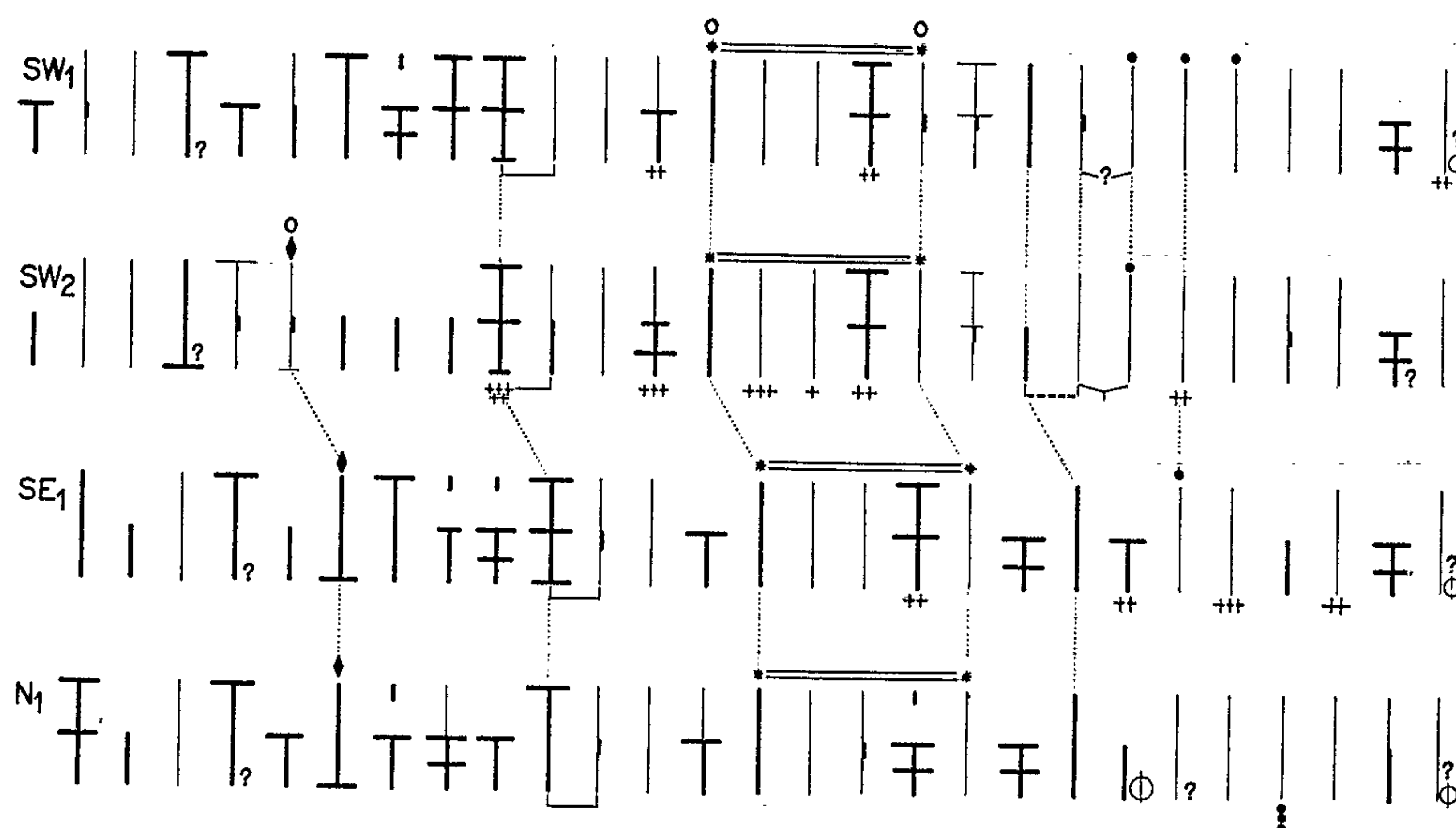


Diagramme 2. — Arbre exposé au Sud.

Chaque rangée de symboles correspond à l'une des trois carottes prélevées, au même niveau, selon trois directions rayonnantes (SW, SE, N pour les arbres exposés au Sud; NW, NE, S pour les arbres exposés au Nord); l'écorce est toujours à droite).

Ce diagramme 2 représente quatre carottes : ayant dû procéder à une deuxième série de sondages pour déceler l'origine du nombre anormal de bois finals sur SW_1 et SE_1, nous avons intégré au diagramme celui de ces sondages supplémentaires (SW_2) qui s'est révélé intéressant.

Les pointillés matérialisent quelques correspondances.

L'« interdatation » est ensuite une comparaison par superposition (grâce à leur transparence) des divers diagrammes. Il s'agit de faire correspondre le plus d'annotations semblables possible, soit directement, soit en décalant les diagrammes pour toutes les carottes ou certaines d'entre elles. Cette seconde phase de l'« interdatation » vient souvent étayer les conclusions de la première ou apporter des arguments irréfutables dans l'interprétation de cas restés douteux (bois finals dédoublés ou très fins). Elle permet aussi de confirmer l'absence de certains bois finals; elle met en évidence, sur les divers diagrammes, la présence répétée de bois finals à caractères particuliers, de bois initiaux anormaux et de séquences caractéristiques de bois finals qui sont autant de points de repère pour faciliter les « interdatations » ultérieures (diagrammes 1 et 2 : séquence limitée par deux astérisques, bois final à une seule bande sombre profonde, bois initial à fibres en désordre).

Les observations en cours concernant les anneaux ligneux d'autres espèces méditerranéennes confirment, pour l'instant, le bien fondé de la nouvelle méthode d'« interdatation » exposée ici.

Faisant appel à l'*ensemble des caractères distinctifs* discernables sur les anneaux, cette méthode semble donc susceptible de remplacer complètement l' « interdatation » classique décrite par les auteurs [Douglas 1914, 1928 ([2]); Glock 1937 ([3])], lorsque celle-ci est défaillante par suite de l'absence de variations brusques et caractéristiques de l'épaisseur des anneaux.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

([1]) F. Serre, *Recherches préliminaires sur le déterminisme des variations des anneaux ligneux chez* Pinus halepensis *Mill.* (*Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Montpellier, juin 1964).

([2]) A. E. Douglas, *Bull. Amer. Geogr. Soc.*, 16, n° 5, 1914, p. 101-121; *Carnegie Inst. Wash.*, Publ. 289 (2), 1928, p. 1-166.

([3]) W. S. Glock, *Carnegie Inst. Wash.*, Publ. 486, 1937, p. 1-100.

(*Institut de Botanique de l'Université, Montpellier, Hérault.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'hypophysectomie, pratiquée après la prise de la greffe, sur une tumeur transplantable de la glande interstitielle du testicule chez le Rat.* Note de MM. **Robert Courrier**, Membre de l'Académie, **Marcel-René Rivière** et Mme **Andrée Colonge.**

Une tumeur transplantable de la glande interstitielle du testicule, greffée à des rats castrés, a sa croissance arrêtée lorsqu'on pratique l'hypophysectomie. Par contre, l'activité androgène du greffon persiste, comme le démontre le développement considérable des caractères sexuels secondaires. La tumeur paraît donc indépendante de l'hypophyse quant à sa sécrétion, mais elle reste sous la dépendance de cette glande pour ce qui est de sa prolifération. Il s'établit ainsi une dissociation entre le processus de multiplication et le phénomène sécrétoire des cellules de Leydig tumorales.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la greffe d'une tumeur de la glande interstitielle du testicule, induite chez le Rat par l'hormone gonadotrope sérique de jument, est susceptible de se développer sur des animaux précocement castrés. Cette tumeur, ainsi transplantée, présente une activité endocrinienne androgène incontestable : les caractères sexuels secondaires subissent chez les castrats porteurs de la greffe un accroissement considérable. Il s'agit donc de cellules tumorales douées d'une activité sécrétrice et d'une capacité de multiplication, qui se révèlent toutes deux indépendantes de l'hormone gonadotrope ayant engendré la tumeur. Or l'activité des cellules interstitielles normales du testicule nécessite une incitation hypophysaire. On pouvait alors se demander si l'indépendance témoignée par les cellules de Leydig tumorales jouait vis-à-vis de l'hypophyse. Il était donc intéressant de suivre l'évolution de cette tumeur chez des animaux privés de leur glande pituitaire.

Dans une première série d'expériences, nous avons transplanté la tumeur interstitielle du testicule sur des rats impubères castrés, chez lesquels l'hypophysectomie a été pratiquée secondairement, une fois la prise de la greffe assurée. On assiste, plus de quatre mois après la greffe, à un double phénomène : d'une part, la croissance du greffon tumoral est arrêtée au stade atteint lors de l'hypophysectomie, d'autre part la sécrétion androgène de ce tissu tumoral persiste; le développement des caractères sexuels secondaires se révèle en effet comparable à celui observé chez les animaux non hypophysectomisés. Ce sont ces faits expérimentaux que nous voulons développer ici.

Matériel et méthode. — La tumeur de la glande interstitielle du testicule ayant servi à ces recherches est celle que nous avons déjà décrite et utilisée antérieurement [1].

Les greffes, provenant d'une tumeur au septième passage, sont faites dans le tissu sous-cutané de la région dorsale, sur des rats mâles de la

même souche Wistar et d'un âge rigoureusement identique. Les rats sont scindés en cinq groupes de huit animaux chacun. Un premier groupe comprend des rats castrés à 21 jours et qui reçoivent, 6 jours plus tard, un fragment tumoral. Un deuxième lot est constitué par des rats ayant subi, eux aussi, la castration et la greffe de tumeur, mais qui sont en plus hypophysectomisés. L'hypophysectomie est pratiquée un mois et demi après l'implantation du greffon, la prise de celui-ci est à ce moment-là effective et il présente déjà un volume évaluable à la palpation. La troisième série de rats comprend des animaux entiers, greffés de la même manière, et qui servent ainsi à apprécier l'évolution de la tumeur dans les conditions normales. Enfin, des rats normaux et des rats castrés forment deux derniers groupes d'animaux témoins.

L'évolution de la greffe tumorale est suivie tout au long des quatre premiers mois. Les animaux sont ensuite autopsiés; les tumeurs, les tractus génitaux et les différentes glandes endocrines sont prélevés en vue d'une étude histologique.

Résultats. — Nous examinerons les résultats enregistrés, d'une part sur l'évolution de la tumeur greffée, d'autre part sur les réactions des tractus génitaux, selon les conditions expérimentales mises en œuvre.

Comme nous l'avions signalé [1], les tumeurs s'accroissent de la même façon chez les castrats et chez les animaux entiers. En quatre mois, elles forment des masses extrêmement importantes. Leur poids varie entre 60 et 140 g. Elles sont d'autant plus kystiques qu'elles sont plus volumineuses, imbibées alors d'un liquide hémorragique abondant. A leur périphérie,

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Rat castré à l'âge de 21 jours, greffé avec une tumeur interstitielle, et sacrifié 4 mois plus tard.

Fig. 2. — Rat castré à l'âge de 21 jours, implanté avec une tumeur interstitielle, puis hypophysectomisé un mois et demi après la greffe et sacrifié 4 mois après la greffe.

Fig. 3. — Aspect macroscopique de la tumeur interstitielle du rat de la figure 1, prélevée 4 mois après la greffe. Le poids de la tumeur est de 61 g.

Fig. 4. — Aspect macroscopique de la tumeur interstitielle du rat de la figure 2. Le poids de la tumeur est de 1,30 g.

Fig. 5. — Tractus génital d'un rat normal témoin. Les tractus génitaux des figures 5 à 10 appartiennent à des animaux du même âge et sont photographiés à un grossissement identique.

Fig. 6. — Glandes annexes chez un rat castré 4 mois auparavant.

Fig. 7. — Tractus génital d'un rat entier greffé avec une tumeur interstitielle et sacrifié 4 mois plus tard.

Fig. 8. — Glandes annexes chez un rat castré, greffé avec une tumeur interstitielle et sacrifié 4 mois après.

Fig. 9 et 10. — Vésicules séminales et prostate chez des rats castrés, implantés avec une tumeur interstitielle et hypophysectomisés après la greffe.

Fig. 11 et 13. — Images histologiques d'une tumeur interstitielle greffée chez un animal castré (G × 80 et 300).

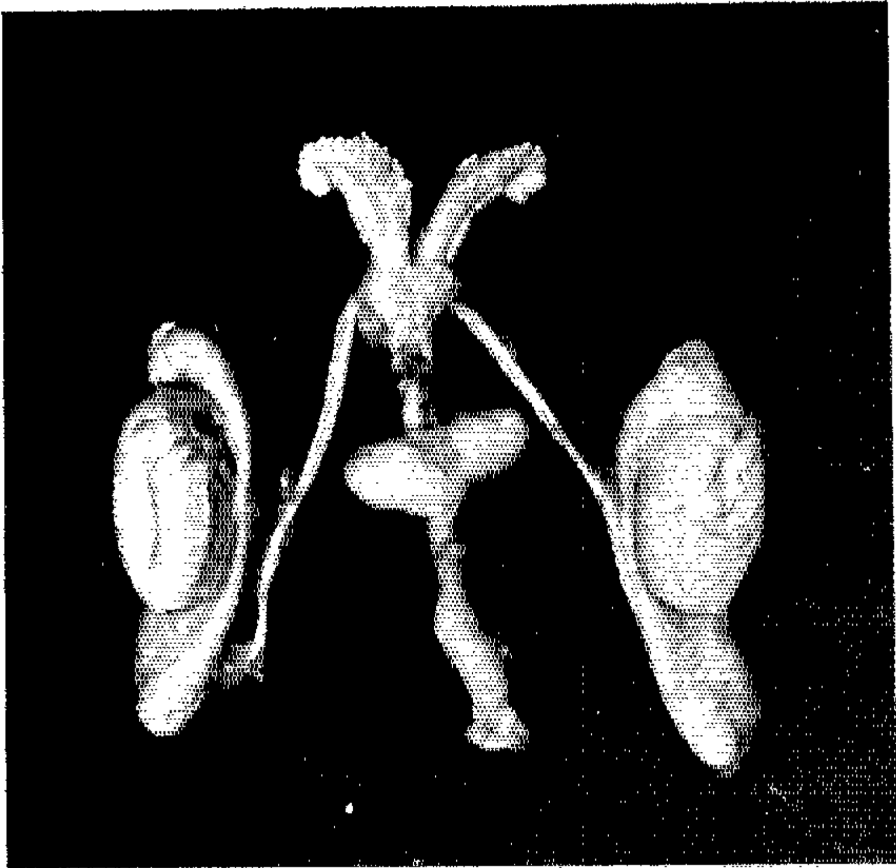
Fig. 12 et 14. — Images histologiques de la même tumeur interstitielle greffée chez un animal castré puis hypophysectomisé (G × 80 et 300).

1   2

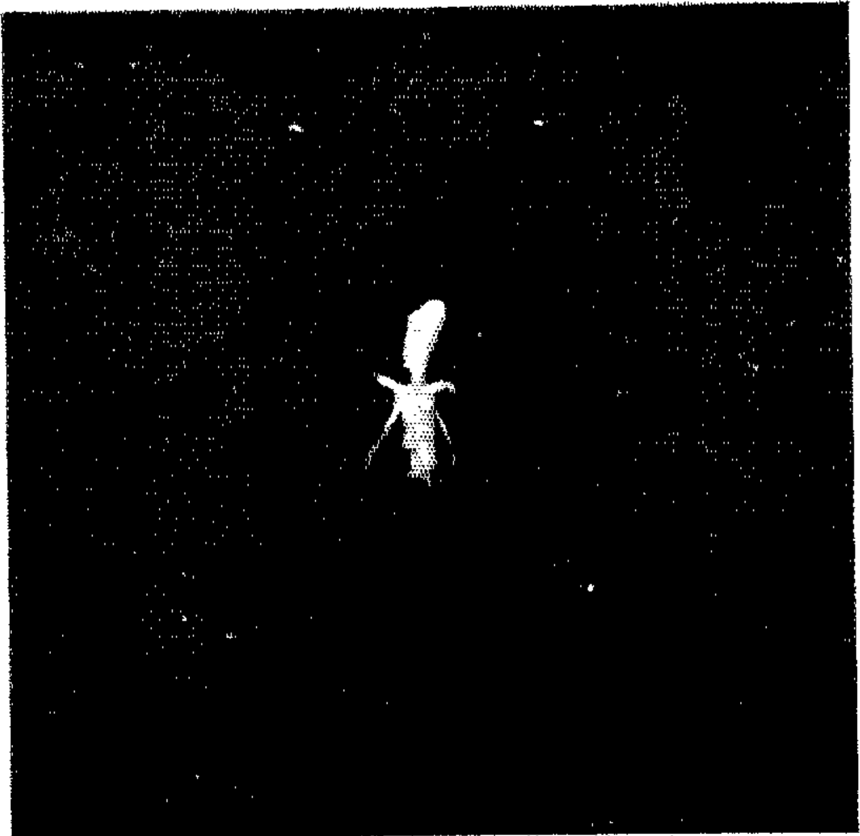
3   4

PLANCHE II.

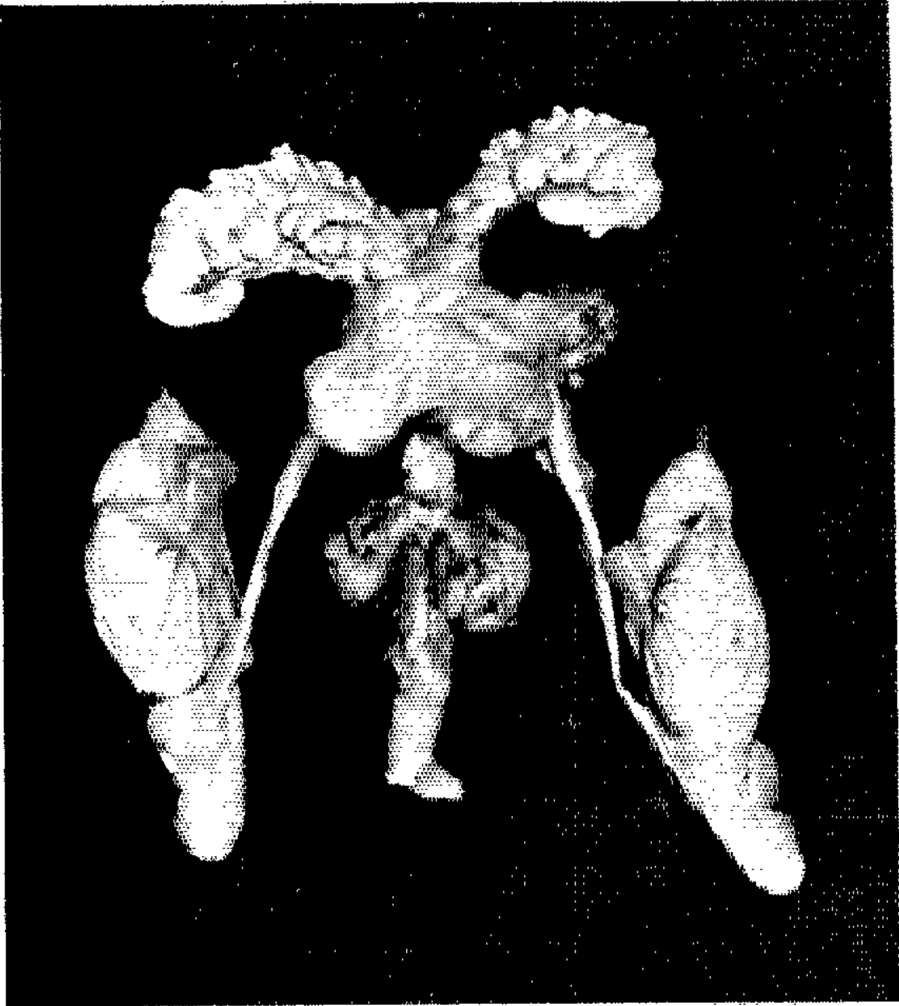
5



6



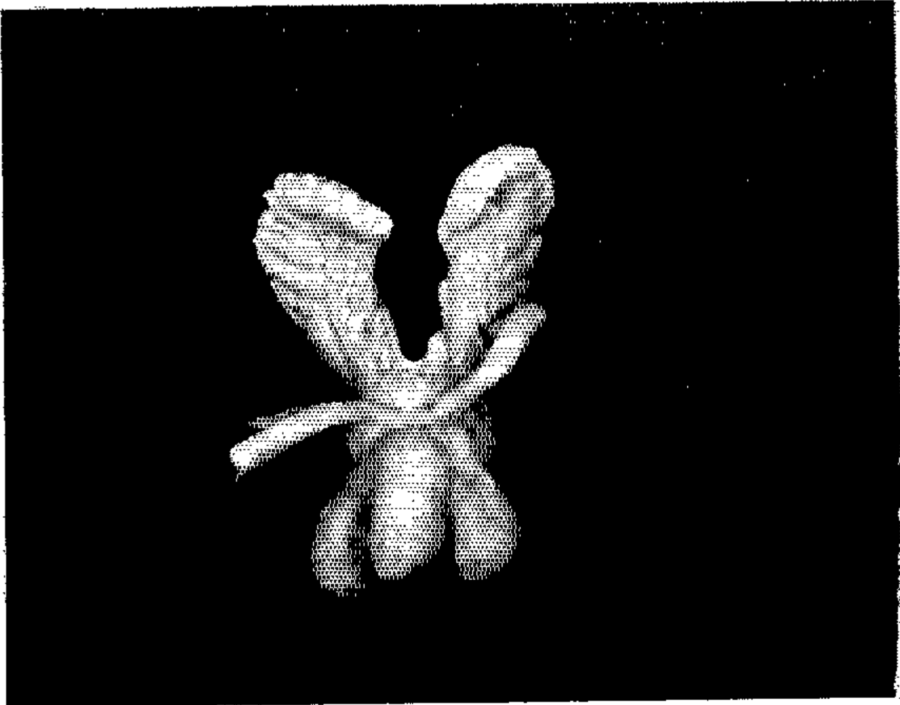
7



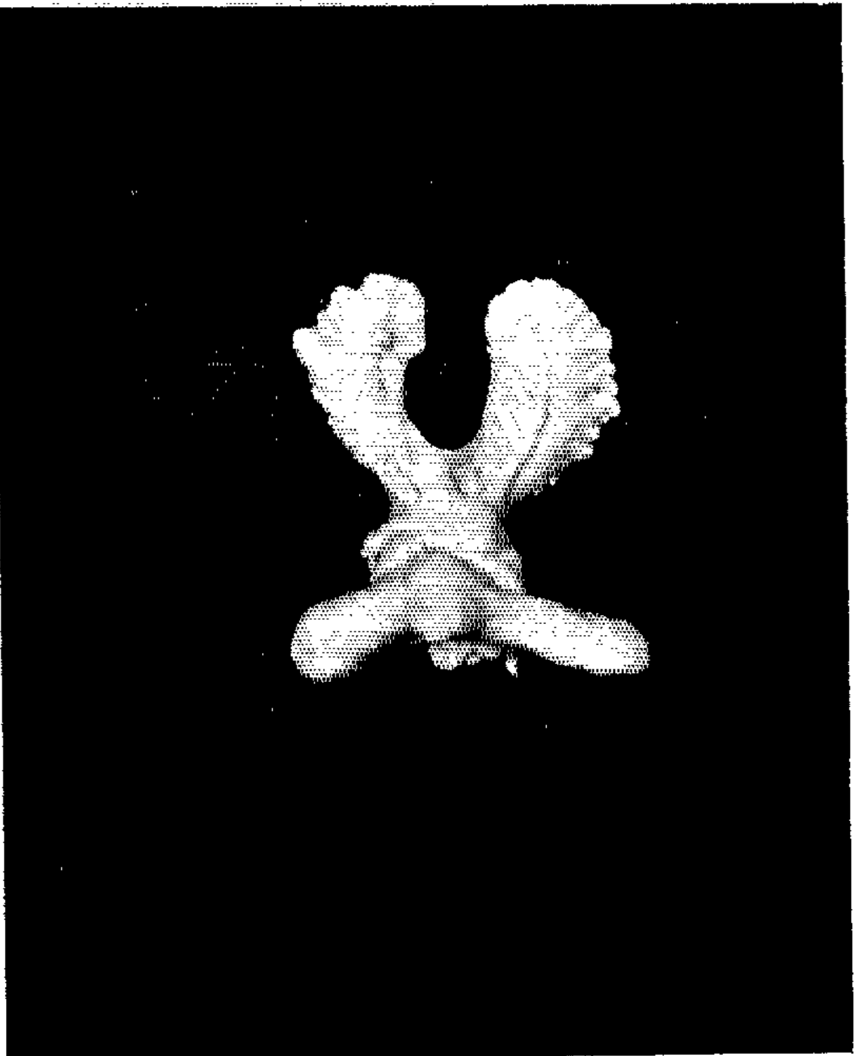
8

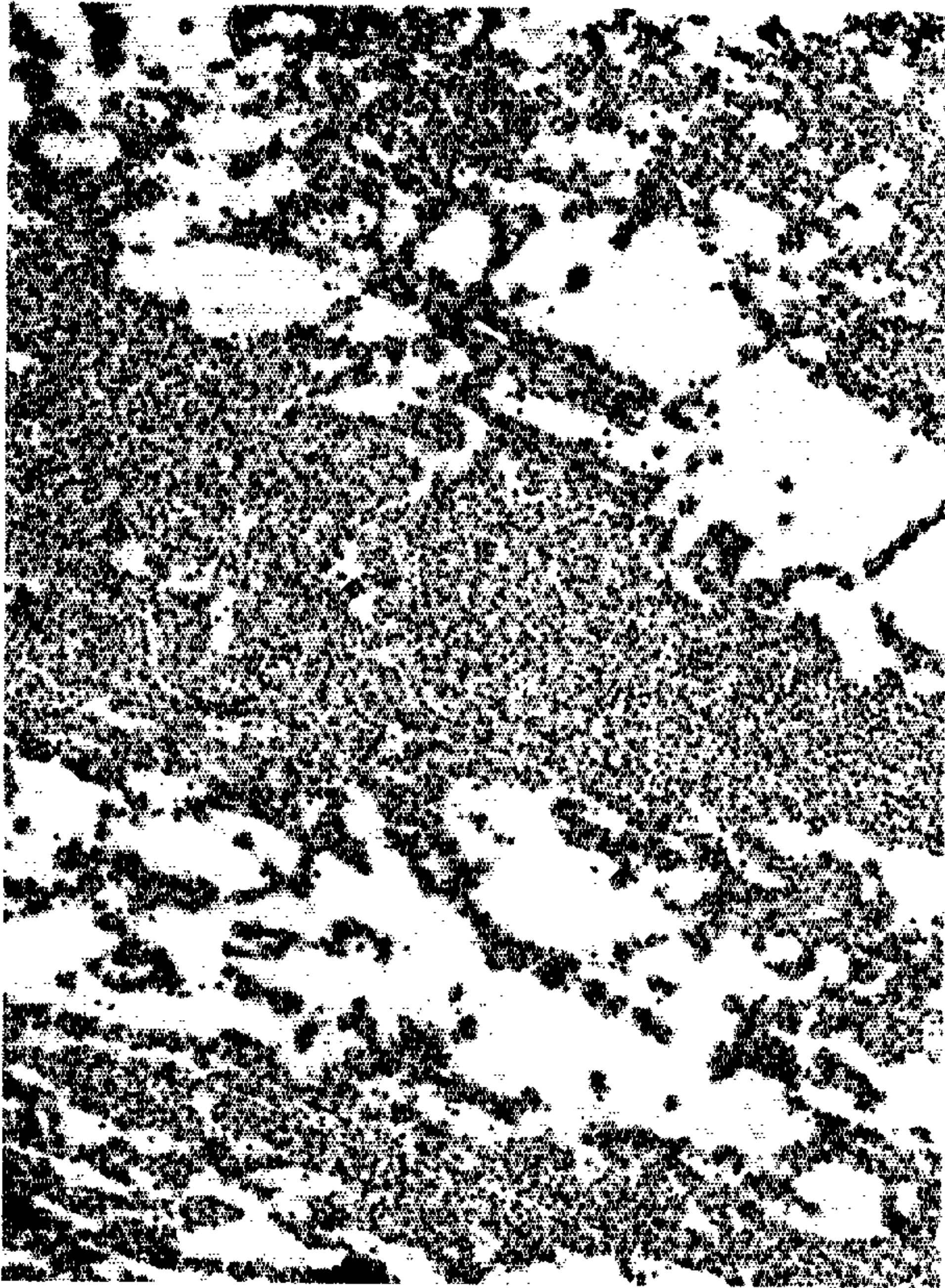


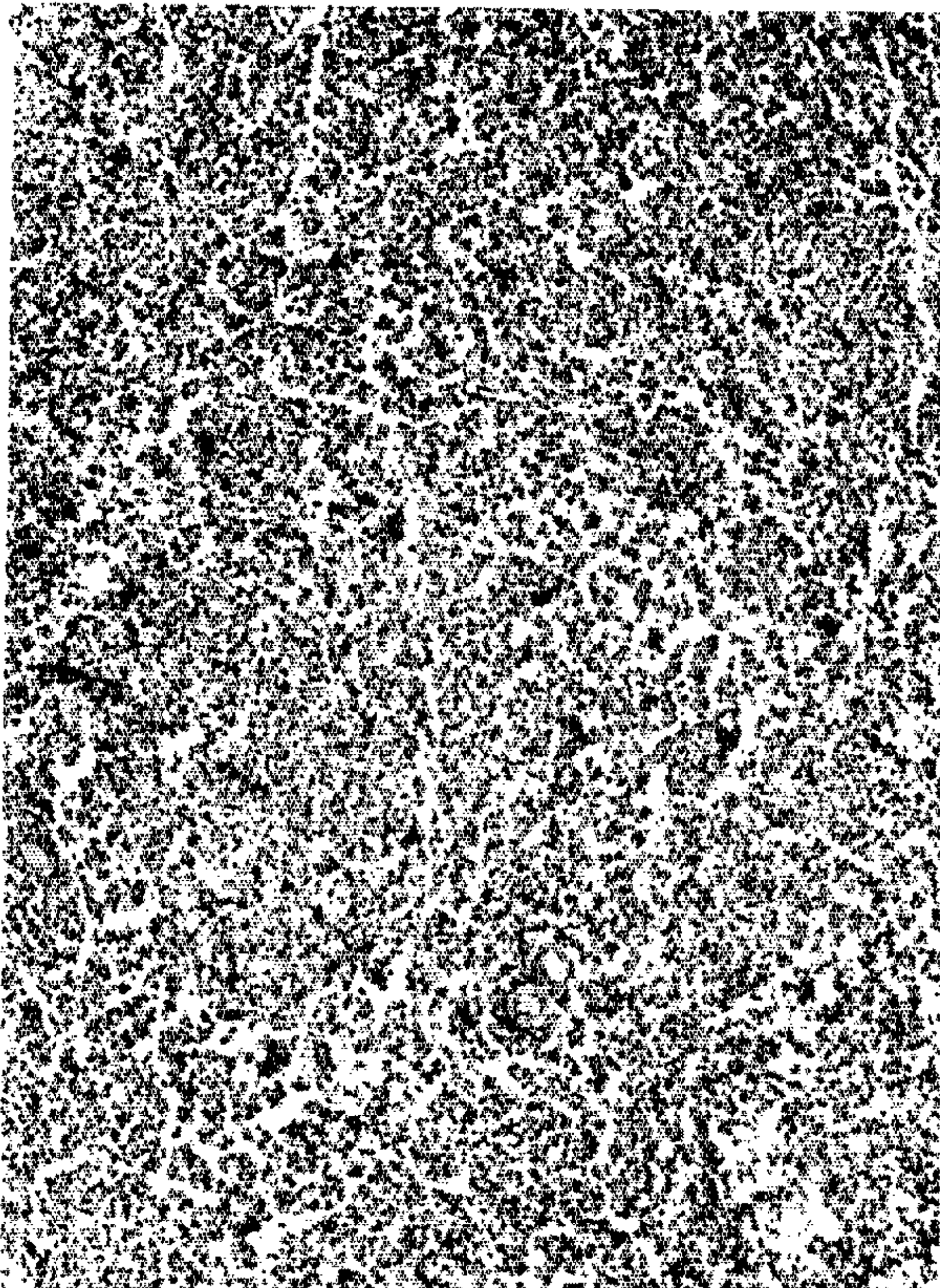
9

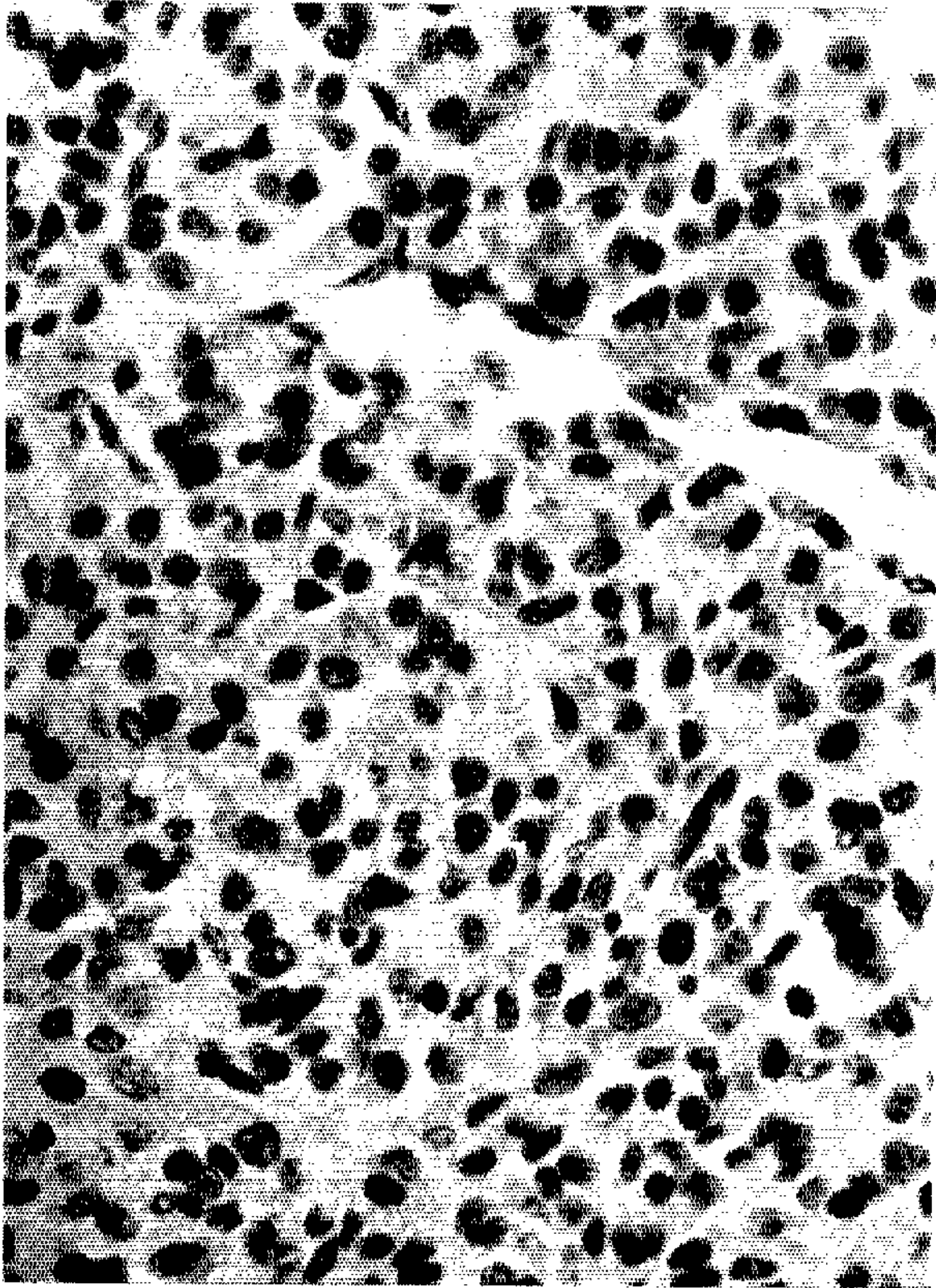


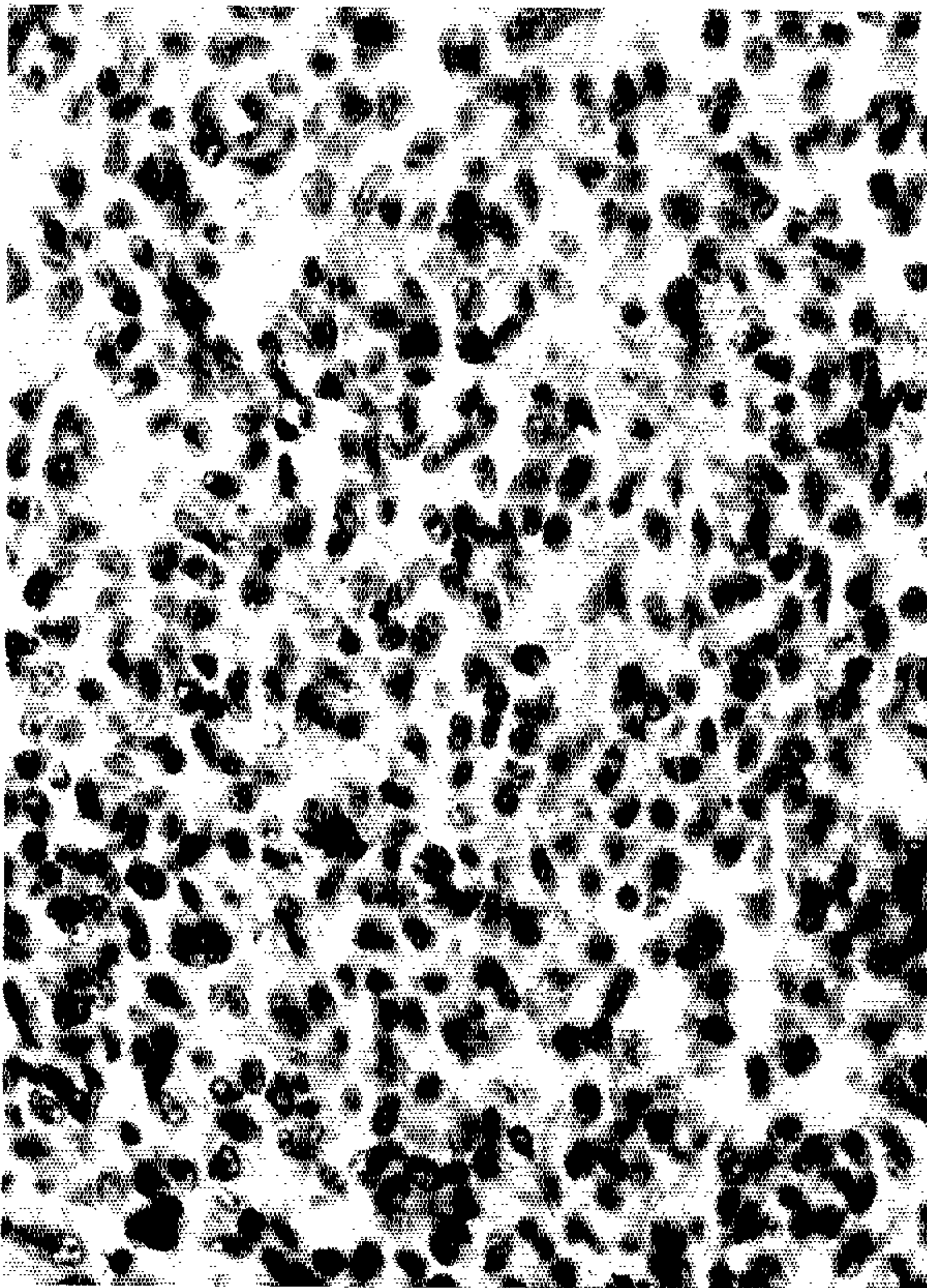
10



11 

 12

13 

 14

le tissu tumoral lui-même est de couleur rosée; on observe dans la profondeur des zones de nécrose aseptique. A l'examen histologique, la tumeur présente une image fortement angiomateuse; elle est constituée par des cellules interstitielles typiques, dont le cytoplasme, plus ou moins vacuolisé, peut devenir franchement spongiocytaire. En somme, la castration ne semble exercer aucune influence sur la croissance et sur la structure de la tumeur qui atteint son plein épanouissement.

Il n'en est plus de même pour les rats soumis à la castration et à la greffe d'un fragment tumoral, mais qui sont hypophysectomisés quelque temps après. Chez ces animaux, la greffe, au bout de quatre mois, est toujours présente, mais elle offre une différence de taille considérable quand on la compare aux tumeurs qui se sont développées chez les rats entiers ou simplement castrés. Le poids de cette greffe oscille entre 0,6 et 2 g; il est environ 50 fois plus petit que celui des tumeurs ayant normalement évolué. En fait, le volume de cette greffe est identique à ce qu'il était au moment de l'hypophysectomie, c'est-à-dire un mois et demi après l'implantation du fragment tumoral. On peut affirmer que l'état de la tumeur est resté stationnaire au cours des deux mois et demi qui ont suivi l'hypophysectomie. Elle n'a pas augmenté de volume, et elle ne semble pas avoir régressé. Macroscopiquement, il s'agit d'une tumeur pleine, non kystique, de couleur rosée. Au microscope, les cellules interstitielles, qui composent le tissu tumoral, sont d'un type assez uniforme, avec un cytoplasme éosinophile dans lequel les vacuoles lipidiques créent rarement un aspect spongiocytaire. En définitive, l'ablation de l'hypophyse, pratiquée une fois la prise de la greffe assurée, n'a pas fait disparaître la tumeur dans le temps de l'expérience, mais cette tumeur n'a plus subi d'expansion.

Envisageons maintenant l'état des tractus génitaux. Chez les rats castrés avant la puberté et greffés avec la tumeur interstitielle, les caractères sexuels secondaires se développent complètement. Ce développement est, en fait, exagéré eu égard à celui qu'on observe chez les animaux entiers témoins. Chez les rats castrés, porteurs d'une tumeur et secondairement hypophysectomisés, la prostate et les vésicules séminales subissent aussi une hypertrophie importante, comparable à celle qu'on trouve chez les rats simplement castrés et greffés. On assiste donc, chez les animaux privés d'hypophyse, à une libération importante de l'hormone mâle élaborée par les cellules tumorales leydigiennes. Cette tumeur interstitielle conserve une activité endocrinienne intacte dans de telles conditions.

Discussion. — En présence des résultats obtenus, on peut formuler quelques conclusions et entrevoir certaines interprétations des faits expérimentaux. Chez les rats castrés, greffés, puis hypophysectomisés, on assiste à deux phénomènes bien distincts : la greffe tumorale reste au stade évolutif qu'elle présentait lors de l'ablation de l'hypophyse; les caractères sexuels secondaires ne s'en trouvent pas diminués, ils sont au

contraire très développés. Il y a donc à la fois sécrétion de la tumeur et arrêt de sa croissance.

Il est classiquement admis aujourd'hui que le facteur L. H. de l'hypophyse est nécessaire à la sécrétion de la glande interstitielle du testicule chez l'animal normal; après hypophysectomie, les cellules de Leydig régressent et ne sécrètent plus. Or la production hormonale persiste au sein de la tumeur en l'absence d'hypophyse, il semble bien que L. H. ne soit plus indispensable pour assurer l'activité glandulaire des cellules interstitielles tumorales.

Mais dans le même temps, le développement de la tumeur est arrêté; on est donc en droit de penser que la multiplication des cellules interstitielles tumorales est régie par l'hypophyse.

On admet généralement que l'influence de l'hypophysectomie sur l'évolution d'un cancer est faible, voire nulle. Parmi les observations, citons celles de Lacassagne et Chamorro [2], montrant que la destruction de l'hypophyse, trois mois après l'apparition d'un cancer de la mamelle chez la Souris, n'empêche pas l'expansion de celui-ci.

La tumeur interstitielle étudiée ici est indépendante de l'hormone gonadotrope hypophysaire L. H. pour son élaboration glandulaire; mais elle reste, semble-t-il, dépendante de l'hypophyse pour ce qui est de sa prolifération. Il existerait donc une sorte de dissociation entre le processus de multiplication et le phénomène sécrétoire de ces cellules de Leydig tumorales.

Un certain nombre de problèmes se posent devant ces constatations expérimentales. Il faudra rechercher d'abord ce que devient le greffon tumoral chez le rat hypophysectomisé avant l'implantation de la greffe. On admet généralement que la greffe de tissu cancéreux peut prendre chez des animaux hypophysectomisés, mais que sa croissance est ralentie [3]. Nous nous demandons si le développement complet de notre tumeur n'exige pas un apport de certaines stimulines hypophysaires, d'hormone somatotrope en particulier. Des auteurs pensent que l'injection de S. T. H. accélère le développement tumoral chez l'animal hypophysectomisé comme chez l'animal entier [4]. Des expériences sont en cours concernant ces différentes questions.

(1) R. COURRIER, M. R. RIVIÈRE et A. COLONGE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1347.

(2) A. LACASSAGNE et A. CHAMORRO, *C. R. Soc. Biol.*, 131, 1939, p. 1077.

(3) T. HAYASHI, *Trans. Japan path. Soc.*, 20, 1930, p. 661; C. FUNK, P. TOMASHEFSKY, R. SOUKUP et A. EHRLICH, *Brit. J. Cancer*, 1951, p. 280.

(4) M. C. SMITH, P. A. SLATTERY, M. B. SHIMKIN, C. H. LI, R. LEE, J. C. CLARKE et W. R. LYONS, *Cancer Res.*, 12, 1952, p. 59.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie du Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e* et *Laboratoire de Médecine expérimentale, Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, à Villejuif, Seine.*)

ZOOLOGIE. — *Le système nerveux intra-mésogléen dans les colonies de* Veretillum cynomorium *Pall.* (*Cnidaire*, Pennatulidæ). Note (*) de MM. **Max Pavans De Ceccaty** et **Bernard Buisson**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Alors que l'histologie du système nerveux des Cnidaires solitaires et, en particulier des Actiniaires, commence à être bien connue grâce aux travaux de Batham, Pantin, Robson, etc. ([1]), les informations concernant les structures nerveuses ou même l'histologie générale des Cnidaires coloniaux sont rares et anciennes pour la plupart, hormis les remarquables publications de Mackie sur les Siphonophores ([2]). Pour les Octocoralliaires, c'est encore à Hickson ([3]) ou à Niedermeyer ([4]) qu'il faut se référer.

L'intérêt soulevé par l'étude des systèmes nerveux primitifs, leur nature syncytiale ou discontinue, leur origine ontogénique ou phylogénique, comme enfin les problèmes de l'intégration au sein des communautés coloniales de Métazoaires peu évolués, nous ont ainsi conduits à aborder l'étude de certains Alcyonnaires [([5]), ([6])] dont la Vérétille nous fournit de nouvelles indications suggestives.

Dans la « lame mésogléenne » située entre les deux plans musculo-épithéliaux interne et externe, ou bien étalée entre les seuls replis de l'endoderme profond, un plexus nerveux diffus s'étend de manière constante aussi bien dans les deux catégories de polypes que dans le sarcosome commun sur lequel ils s'insèrent.

Ce réticulum est ainsi solidaire de la mésoglée et des larges cellules mésenchymateuses qu'elle abrite fréquemment sous forme de cordons entrelacés constituant un treillis aux larges mailles. La délamination des tissus, vivants ou fixés, effectuée en différents territoires de *Veretillum*, permet de dégager le feuillet mésogléen hyalin, mince, qui s'isole des couches de cellules myo-épithéliales adjacentes. Dans l'épaisseur de cette lame, les observations microscopiques (directes avec un dispositif à contraste de phases, ou bien après des imprégnations argentiques, selon Ungewitter principalement) décèlent facilement et la trame mésenchymateuse, avec ses grands éléments granuleux, et le réseau nerveux qui s'y mêle (*fig.* 2, 3 et 4). On peut donc mettre en évidence *un système nerveux de situation intramésogléenne* mais dont l'origine ontogénique reste à déterminer. Et, de même que le treillis des grandes cellules mésenchymateuses parcourt sans discontinuité polypes et sarcosome, ce système nerveux tresse son réticulum dans le coenenchyme de la colonie et dans chacun des polypes (*fig.* 5 et 6) qu'il met ainsi en communication avec toute la communauté.

Chez *Vellela*, Mackie a décrit deux réseaux nerveux distincts : un « système ouvert » dont les prolongements cellulaires contigus restent toujours indépendants les uns des autres, et un « système clos » aux fibres plus larges et jointes en un apparent syncytium. Les images de jonction obtenues chez *Veretillum* rappellent parfois les structures nerveuses anastomotiques présentées par Leghissa [7] chez d'autres Cnidaires, ou par le système clos de Mackie. Mais ici, pas plus que sur l'existence de deux réticulums différents, la microscopie classique n'a pu nous renseigner sans équivoque sur la nature des liaisons interneurales.

Les neurones, au rapport nucléo-cytoplasmique élevé, se révèlent de dimensions et de formes variables, bi-, tri- ou multipolaires (*fig.* 1, 2 et 7). Les plus fins de leurs prolongements conduisent à des neurites généralement munis de nombreuses et irrégulières nodosités (*fig.* 3, 4 et 5). A proximité des siphonozoïdes et des larges faisceaux musculaires longitudinaux du sarcosome, le rachis présente de grandes cellules nerveuses très ramifiées (*fig.* 1). Il est difficile de savoir s'il s'agit là d'une localisation vraiment préférentielle car, selon les territoires et l'importance de la couche mésogléenne qu'ils renferment, l'investigation plus ou moins facile montre des cellules et des réseaux de densité inégale.

On remarquera cependant que la trame nerveuse épouse, la plupart du temps, les grandes lignes d'orientation et de concentration du lacis mésenchymateux. L'autonomie des deux ensembles paraît évidente. Mais ils entretiennent probablement des rapports dont l'élucidation ne sera pas sans intérêt. Quoi qu'il en soit, un des fondements morphologiques du *comportement intégré* [8] dont fait preuve *Veretillum* est ainsi nettement mis en valeur.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Neurone multipolaire du sarcosome, situé dans le rachis, à proximité des siphonozoïdes et des faisceaux musculaires longitudinaux. (Imprégnation argentique; G × 2 600.)

Fig. 2. — Neurone tripolaire, réseau nerveux à nodosités et grandes cellules mésenchymateuses, dans la mésoglée du sarcosome. (Imprégnation argentique; G × 1900.)

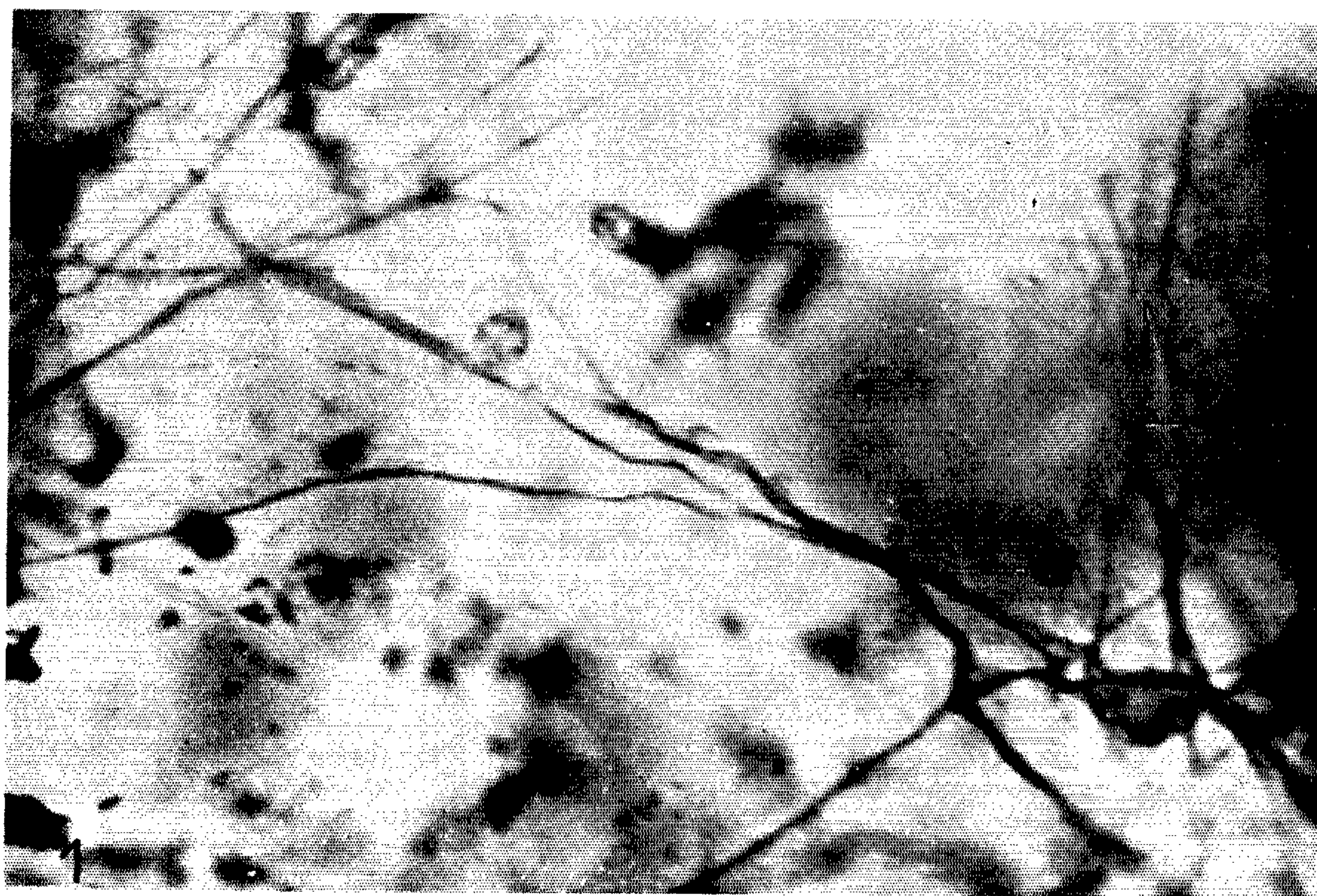
Fig. 3. — Réseau nerveux à nodosités et cordons de cellules mésenchymateuses dans la mésoglée du sarcosome. (Imprégnation argentique; G × 1700.)

Fig. 4. — Reticulum nerveux à nodosités, et cordons de grandes cellules granuleuses, dans la mésoglée du sarcosome. (Imprégnation argentique; G × 2 300.)

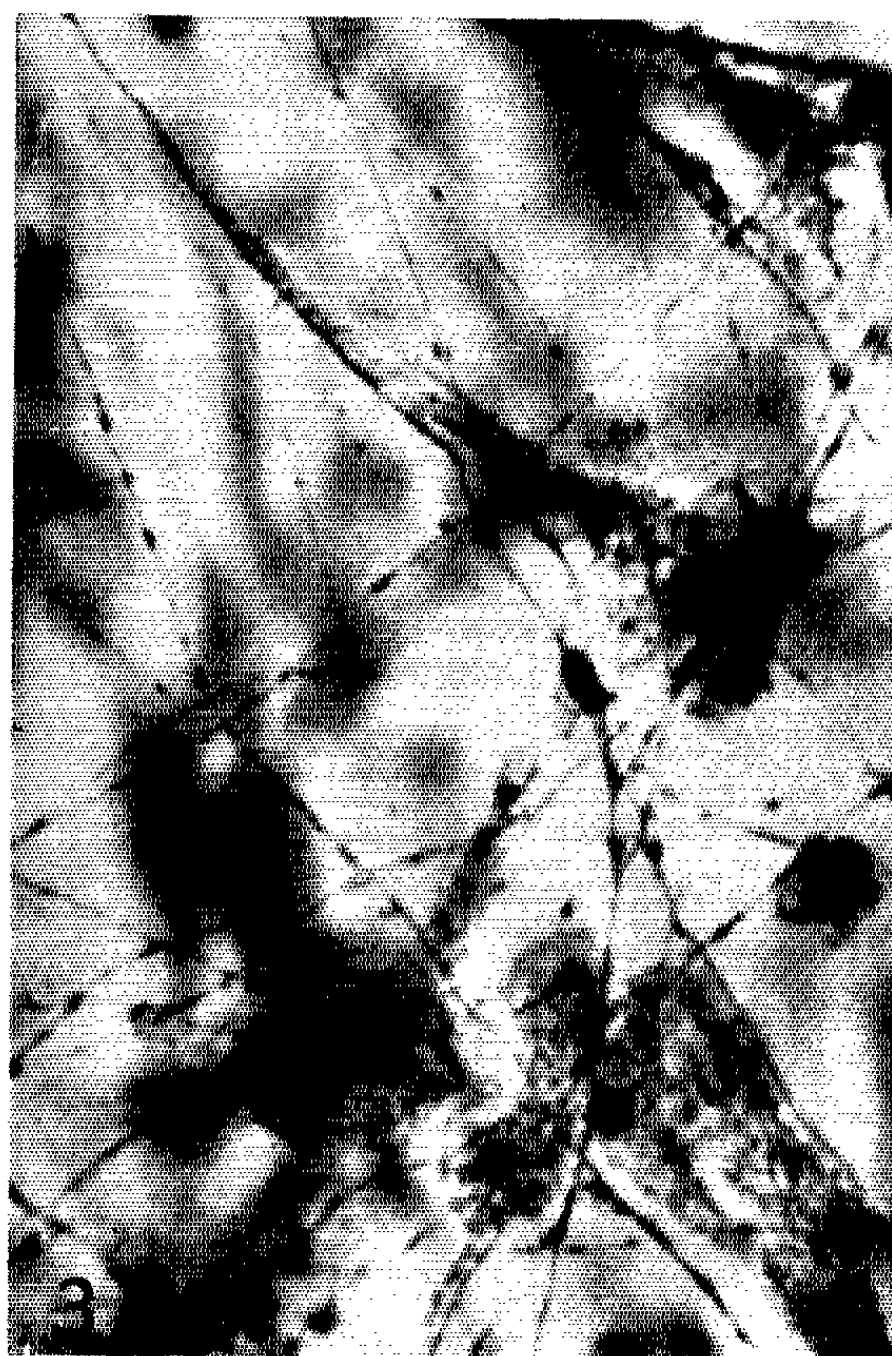
Fig. 5. — Fibres nerveuses ramifiées et cellules mésenchymateuses dans la paroi d'un autozoïde. (Imprégnation argentique; G × 3 400.)

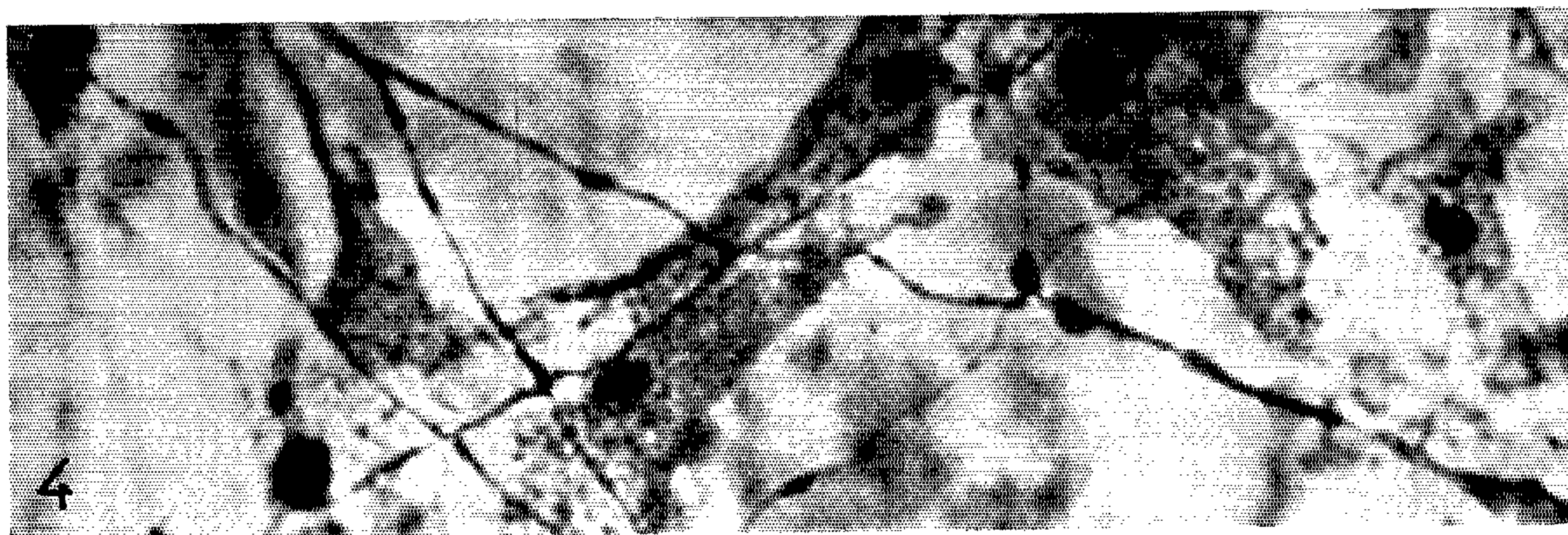
Fig. 6. — Carrefour de neurites et cellules mésogléennes dans la paroi d'un autozoïde. (Imprégnation argentique; G × 3 200.)

Fig. 7. — Neurone bipolaire dans la paroi d'un autozoïde. Remarquer les cellules mésenchymateuses adjacentes et leurs rapports avec le réticulum de neurites. (Imprégnation argentique; G × 4 200.)


1

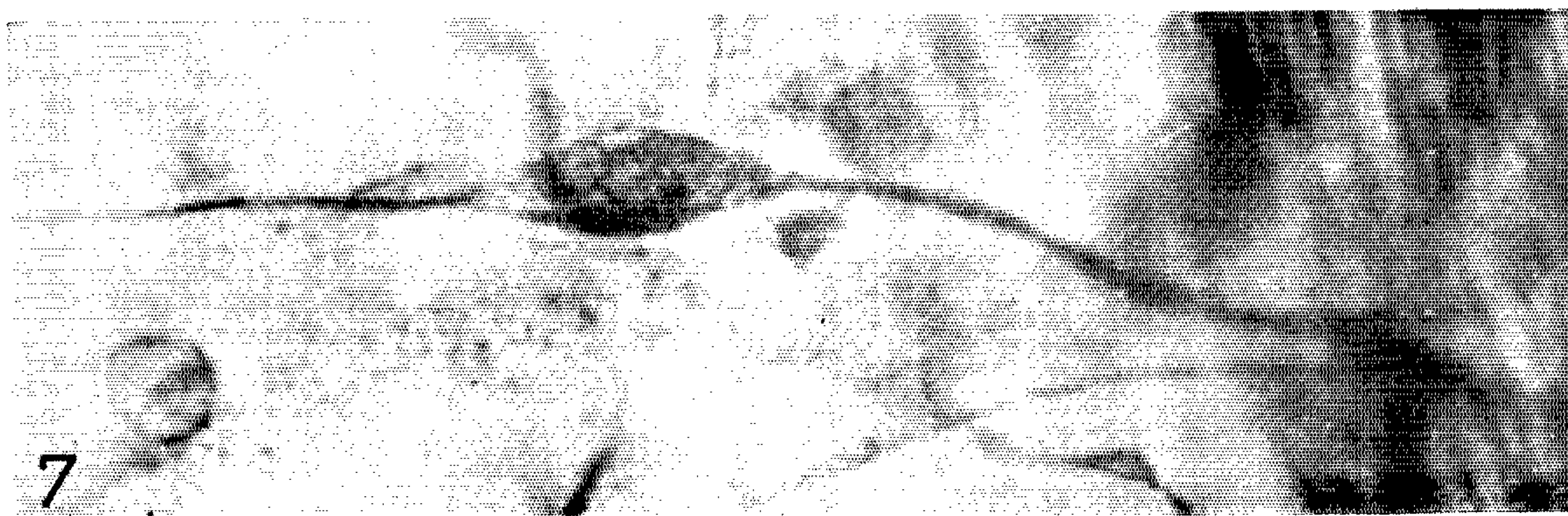

2


3


4


5


6


7

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) *Quart. J. micr. Sc.*, 101, 1960, p. 487-510.
(2) *Quart. J. micr. Sc.*, 101, 1960, p. 119-131.
(3) *Quart. J. micr. Sc.*, 27, 1895, p. 343-388.
(4) *Zeitschrift wiss. Zool.*, 1914, p. 531-590.
(5) *C. R. Soc. Biol.*, 157, n° 3, 1963, p. 616-618.
(6) *Vie et Milieu*, 14, 4, 1963, p. 659-667.
(7) *Archivio di Scienze Biol.*, 36, 1952, p. 192-204.
(8) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3073.

(*Laboratoire de Zoologie générale de la Faculté des Sciences de Lyon et Laboratoire Arago, Faculté des Sciences de Paris, Banyuls-sur-Mer, Pyrénées-Orientales.*)

PARASITOLOGIE. — Weiseria, *genre nouveau de Microsporidies et* Weiseria laurenti *n. sp., parasite de larves de* Prosimulium inflatum *Davies*, 1957 (*Diptères Paranématocères*). Note (*) de M. **Jean-Marie Doby** et M[lle] **Françoise Saguez**, présentée par M. René Fabre.

Description d'un genre nouveau de microsporidie : *Weiseria*, et d'une nouvelle espèce parasite de *Prosimulium inflatum* Davies, 1957 : *Weiseria laurenti*. Ce nouveau genre est caractérisé par l'existence, à la partie postérieure de la spore à maturité, d'une ornementation externe de l'enveloppe constituée par une digitation et des arêtes sous-tendant une membrane.

Espèce parasitée : Prosimulium inflatum Davies, 1957, à l'état larvaire.

Localisation chez l'insecte : corps adipeux.

Lieu de récolte : petit ruisseau dans un alpage, au lieudit « Châlets de Bise », commune de Vacheresse, Haute-Savoie (altitude, 1500 m).

La microsporidie a été trouvée, presque exclusivement sous forme de spores à maturité, dans quelques très rares exemplaires larvaires le 11 juin 1964 et chez la plupart de ceux-ci les 19 juillet 1963 et 30 juin 1964.

Dans le même ruisseau ont été récoltées aux mêmes dates des larves de *Simulium dorieri* Doby et Rault, 1960 et celles d'une simulie du groupe *Simulium latipes* (1). Ces larves étaient soit non parasitées, soit infestées par une microsporidie, mais appartenant à un autre genre.

Genre Weiseria (2) : « Microsporidie *Monocnidea* dont la spore à maturité a une enveloppe présentant une ornementation externe constituée par des crêtes donnant naissance, à la partie postérieure, à des digitations et à des lames rigides sous-tendant une membrane ».

La présence d'un seul filament permet de situer le genre *Weiseria* parmi les *Monocnidea* Léger et Hesse, 1922. Une position systématique plus précise par rapport aux autres genres est encore difficile, car nous ne connaissons pas encore bien les stades de la schizogonie. Le seul matériel que nous ayions pu obtenir est en effet constitué de larves parasitées surtout par les tout derniers stades de la Microsporidie.

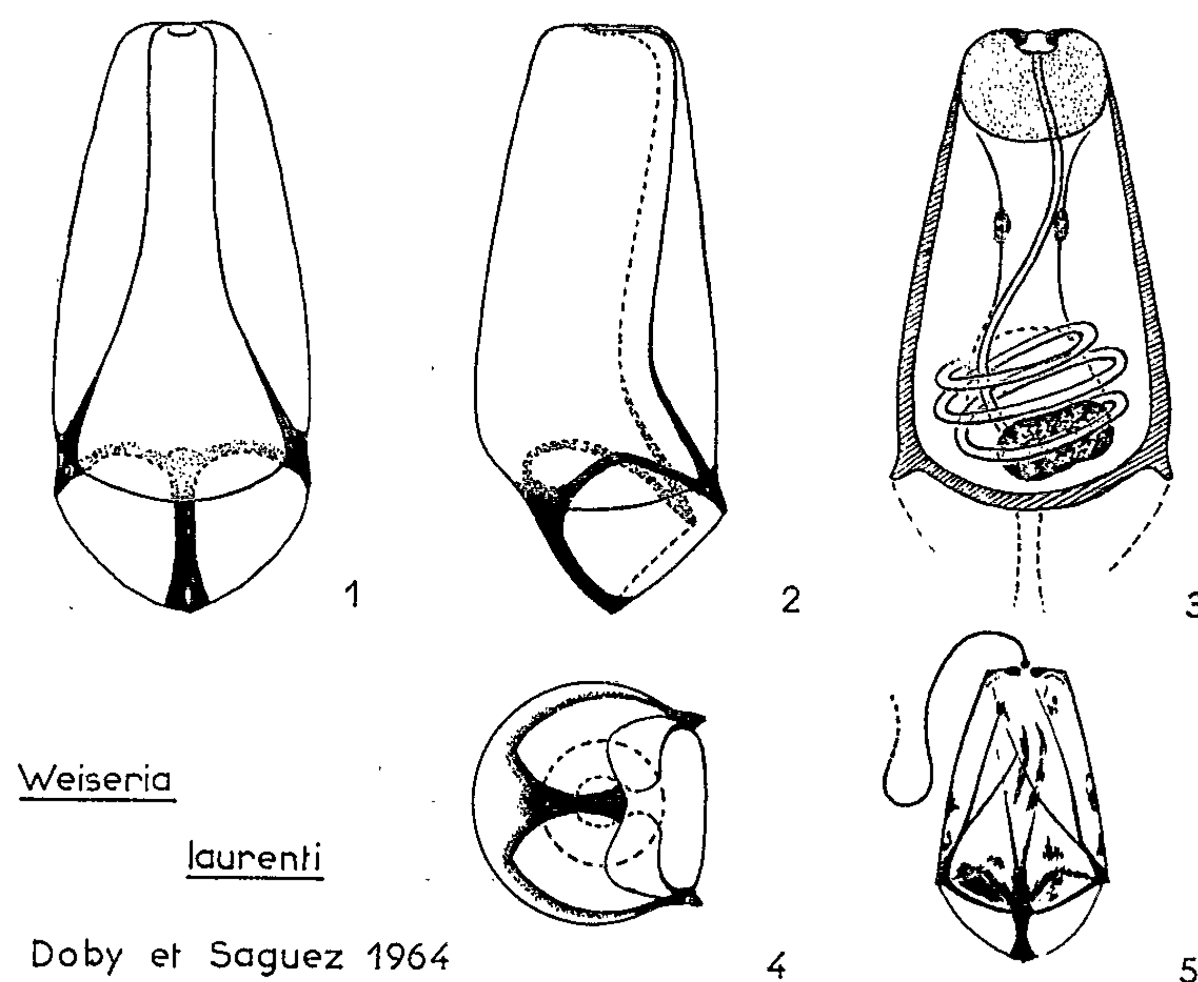
Les dimensions relatives de la spore nous permettent de situer le genre *Weiseria* parmi les *Nosematidæ*, si l'on se réfère du moins à la classification de Weiser (1961) (3) : « Spores sphériques, ovoïdes, ou en forme de poires, plus courtes que trois fois la largeur » (4). La présence de pansporoblastes (5) pouvant donner plus de 16 spores permet d'envisager pour le genre *Weiseria* une situation systématique à proximité du genre *Plistophora* Gurley, 1893.

Pour cette Microsporidie, non décrite, à notre connaissance du moins, nous proposons le nom de *Weiseria laurenti* (7). En voici la description :

La spore à maturité, sans ses ornementations externes, mesure de 3,75 à 4,50 μ de long (moyenne : 4 μ) (spore à frais non fixée et non traitée

en vue de l'extrusion du filament, c'est-à-dire avec son polaroplaste non turgescent et protubérant). Après fixation, sur coupe, la spore mesure de 3 à 3,50 μ. Il ne semble pas qu'il existe chez *Weiseria laurenti* de macrospores, comme cela a été décrit dans de nombreuses autres espèces. En effet, ce n'est que d'une façon exceptionnelle que des spores pouvant atteindre 7 μ de long ont été observées (trois sur plusieurs milliers examinées).

La spore présente un aspect en tronc de cône assez marqué, les bouts antérieur et postérieur étant relativement aplatis. La largeur au bout antérieur varie de 1 à 1,25 μ, celle au bout postérieur, de 2 à 2,25 μ. Ces dimensions sont ici aussi sujettes à d'importantes variations sur les préparations en fonction du fixateur utilisé. Avec ses ornementations externes, notamment sa digitation postérieure médiane, la spore atteint une longueur totale de 5 à 5,25 μ.



Ornementation externe. — A la partie postérieure, excentriquement par rapport à l'axe longitudinal, prend naissance une digitation, le plus souvent simple, parfois dédoublée, qui se décolle de l'enveloppe, s'en écarte et se recourbe légèrement vers le centre de la partie postérieure. Cette digitation, qui est aplatie du bout, sous-tend une membrane courbe, qui vient s'attacher, aux deux extrémités de sa courbure, à deux arêtes latérales faisant saillie sur les côtés de la partie postérieure de la spore. La base de la digitation centrale constitue un renfort sur une petite crête anguleuse semi-circulaire qui la relie aux deux arêtes latérales.

Ces arêtes latérales, sur certaines préparations, semblent, à moins qu'il ne s'agisse d'un aspect dû à une relative et asymétrique rétraction de l'enveloppe par fixation, se prolonger et remonter le long de la spore, et rejoindre, au pôle antérieur, un renfort plat en anneau incomplet qui

entoure le pore d'extrusion du filament. Ce pore paraît souvent même être situé au fond d'une petite dépression au centre de ce renfort annulaire. Sur l'enveloppe vide et aplatie, après extrusion du contenu, il semble parfois que chacune des deux arêtes longitudinales se dédouble. De même, sur certains exemplaires, une troisième arête (ou renfort), également longitudinale, paraît exister, qui prend son départ à la base de la digitation terminale. Ce troisième renfort est lui aussi susceptible d'apparaître dédoublé sur les enveloppes vides et aplaties. L'enveloppe elle-même s'épaissit en allant de la partie antérieure à la partie postérieure. Son épaisseur est particulièrement réduite au niveau du polaroplaste.

Morphologie interne. — Dans la spore à frais, obtenue par dilacération de l'insecte parasité, mûre, mais non sur le point de s'exflageller, aucune différenciation interne n'apparaît nettement, même en contraste de phase.

Après colorations diverses (hématoxyline ferrique, hémalun, Giemsa et P. A. S.-MacManus), la spore laisse apparaître, dans la partie postérieure, le plus souvent légèrement latéralement, une masse chromatinienne dense, généralement allongée, irrégulière dans sa forme, parfois étranglée dans sa partie médiane, et correspondant, à notre avis du moins, aux deux noyaux accolés ou fusionnés du sporoplasme. Sur certains exemplaires, à la suite de certaines fixations, il semble que la chromatine de cette masse nucléaire soit périphérique, avec existence d'un ou deux caryosomes centraux. Cette masse chromatinienne est entourée par les spires du filament (3 ou 4 tours de spires, ou de faisceaux de spires accolées, semble-t-il). L'ensemble, constitué par cette masse et par les tours de spires, se colore souvent mal, en gris noir non homogène par l'hématoxyline ferrique, en gris bleu grumeleux par le mélange de Giemsa, et en rose par le mélange de P. A. S.-MacManus.

La partie médiane de la spore est occupée par du cytoplasme, celui du sporoplasme sans doute. Cependant, longitudinalement, dans cette partie médiane, s'observe souvent, à la suite de certaines fixations, une formation cylindrique dont l'une des extrémités semble coiffer la masse postérieure et l'autre venir au contact de la base du polaroplaste. Sensiblement au milieu de cette organite tubulaire s'observe parfois une zone mal définie prenant plus fortement les colorants et constituant une sorte d'étranglement. Cette formation semble traversée par la partie rectiligne du filament polaire.

A la partie antérieure, prenant assez fortement une coloration rouge au mélange de Giemsa, grise à l'hématoxyline et rose pâle au P. A. S., apparaît une plage correspondant au polaroplaste.

Enfin, tout à l'avant de la spore, au creux du renfort annulaire entourant le pore et sous celui-ci, existe un grain prenant fortement une coloration rouge intense par la méthode au P. A. S.-MacManus, comme cela a été décrit d'ailleurs par plusieurs auteurs chez d'autres microsporidies, par Vavra notamment (1959) ([8]).

En résumé, la spore de *Weiseria* semble présenter la morphologie interne observée classiquement chez beaucoup de microsporidies, structure précisée surtout ces dernières années grâce au microscope électronique [Kudo et Daniels, 1963 (9), Lom et Vavra, 1961 (10)].

En soumettant la spore à certaines substances, eau oxygénée notamment, il est possible d'en obtenir l'exflagellation. Le filament mesure de 30 à 47 μ (moyenne 38 μ). Il présente à sa base, au point d'insertion, une granulation ronde. Si, sur beaucoup de spores exflagellées, ce filament présente un diamètre constant sur toute sa longueur, sur quelques-unes, il est sensiblement plus épais sur environ la moitié basale de sa longueur.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) Plusieurs espèces du groupe *latipes* sont connues de la région. La détermination spécifique en certitude sur les seules larves n'est guère possible.

(2) Nous dédions ce genre à notre collègue et ami M. le Professeur J. Weiser, de Prague, dont la compétence est toute particulière dans le domaine des Microsporidies.

(3) J. Weiser, *Die Mikrosporidien als Parasiten der Insekten* (*Monogr. zur Angew. Entomol.*, 1961, n° 17).

(4) Bien que nous pensions qu'une définition systématique sur de tels critères soit particulièrement discutable.

(5) Une étude du cycle évolutif de cette microsporidie sera donnée par ailleurs [Doby et Saguez, 1964 (6)].

(6) J. M. Doby et F. Saguez, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 1964 (sous presse).

(7) Nous dédions cette espèce à notre vieil ami P. Laurent, Directeur de la Station d'Hydrobiologie de l'I. N. R. A., à Thonon (Haute-Savoie).

(8) J. Vavra, *Vestn. Ceskoslov. Zoolog. Spolecnosti*, 23, 1959, p. 347.

(9) R. R. Kudo et E. W. Daniels, *J. of Protozoology*, 10, 1963, p. 112.

(10) J. Lom et J. Vavra, *Proceed. of the 1st Internat. Confer. of Protozoology*, Prague, 1961, p. 487.

(*Laboratoire de Parasitologie et Zoologie appliquée de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Rennes* et *Station de Recherche hydrobiologique de l'I. N. R. A., Thonon, Haute-Savoie.*)

CYTOLOGIE. — *Microscopie électronique des cellules adénohypophysaires dites à prolactine chez la Ratte Wistar dans divers états physiologiques et expérimentaux.* Note (*) de MM. **Claude Théret** et **Henri Renault**, transmise par M. Léon Binet.

L'identification de la cellule dite à prolactine et la reconnaissance de ses ultrastructures caractéristiques paraissent maintenant établies. La mise en charge et l'utilisation de ces granulations spécifiques réniformes ou ovalaires (les plus grosses de l'adénohypophyse chez le Rat) au cours de la gestation, de la mise bas et de l'allaitement sont connues.

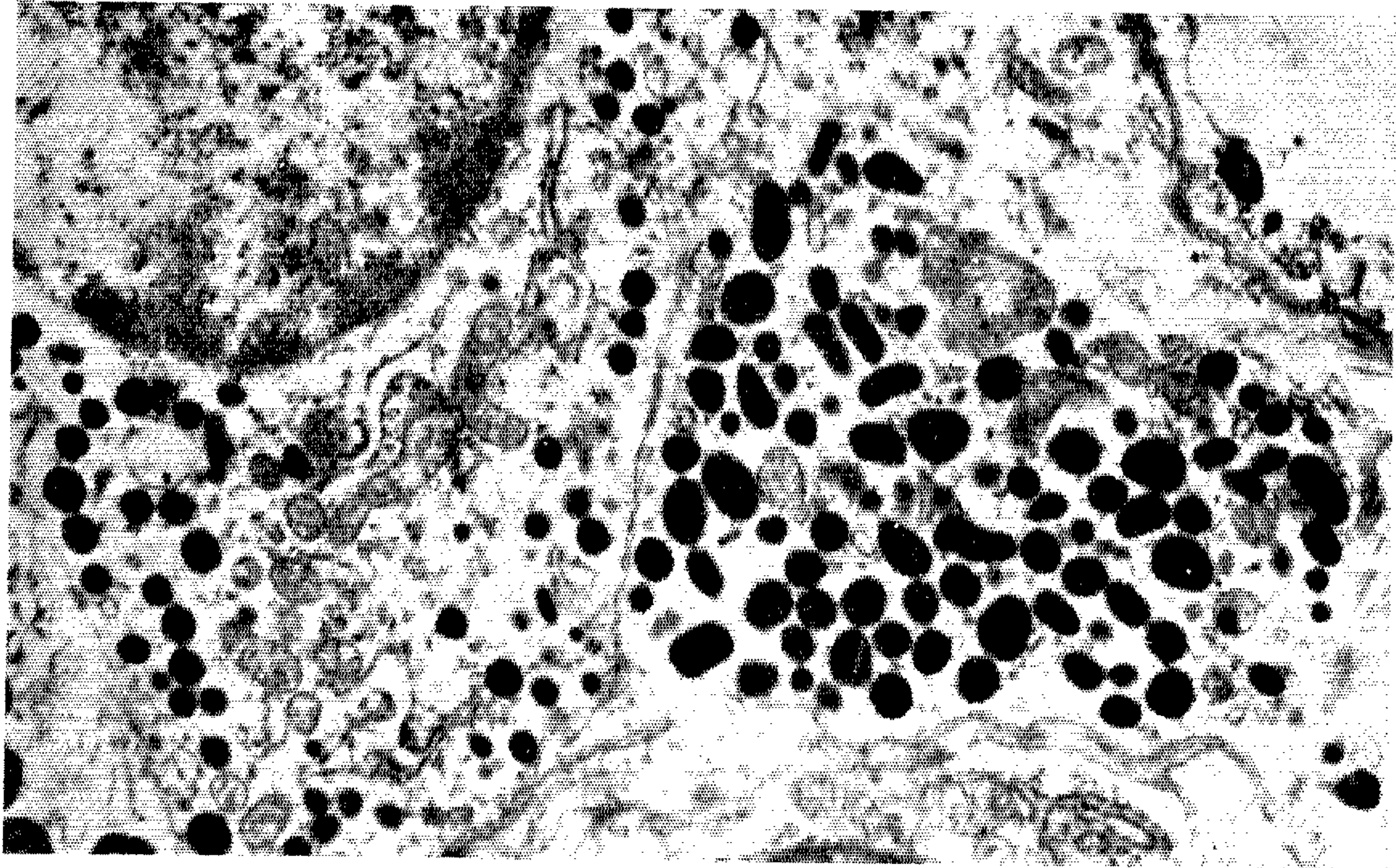
Nous pensons contribuer à une meilleure connaissance de cette variété cellulaire en rapportant certains de ses aspects expérimentaux étudiés en microscopie électronique. Ils nous incitent à penser que nous avons affaire — sous une morphologie commune — à plusieurs variétés fonctionnelles. La première, bien connue, est nettement différenciée dans le sens de la secrétion spécifique qu'on lui attribue. La seconde, au contraire, totipotente et à devenir secrétoire variable selon la demande de la lignée hormonale en régénération. Dans les deux cas la jeunesse de la cellule ou sa maturité peuvent être appréciées par le rapport nucléo-cytoplasmique mais, ce qu'il importe de souligner, c'est que les grosses granulations réniformes ou ovulaires caractéristiques sont d'emblée présentes même chez les cellules les plus jeunes.

Nous avons examiné sept groupes d'animaux en expérience [1] :

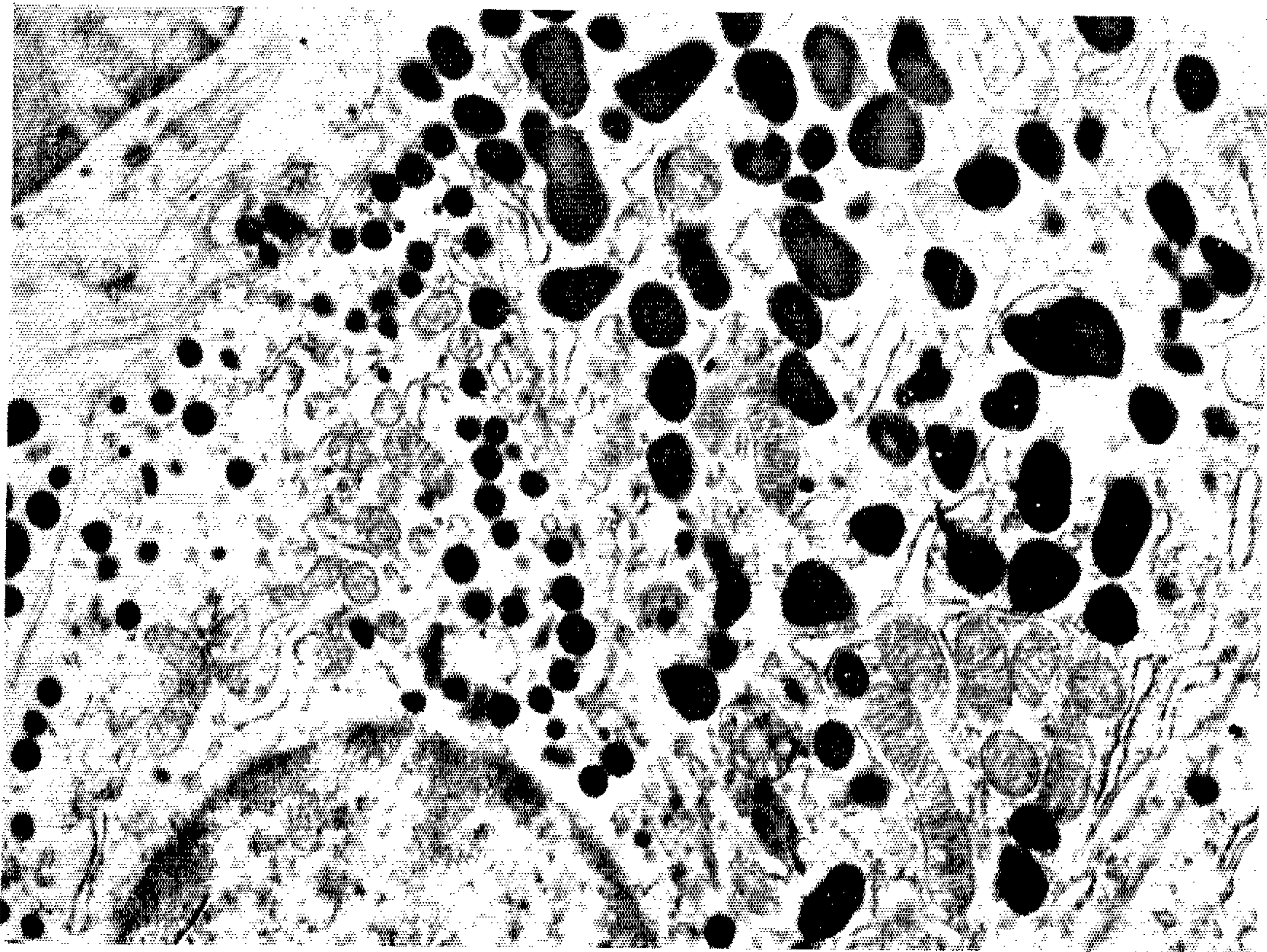
1° Des femelles pleines ont été examinées à partir du 20e jour jusqu'à la mise bas, avant l'allaitement et après l'allaitement du 5e au 35e jour. Les cellules à prolactine présentent l'aspect caractéristique à grosses granulations (*fig.* 1) avec effondrement du stock granulaire au 6e jour et de constitution lente.

2° Des femelles âgées, en œstrus permanent, montrent des cellules plus étalées dont le réticulum endoplasmique devient largement lacunaire et les granulations rares (*fig.* 3).

3° Des femelles ayant subi un traitement prolongé à la chlorpromazine montrent des granulations d'une taille sensiblement importante. Le réticulum endoplasmique est lamelliforme et festonné caractérisant une élaboration accrue (*fig.* 2). On note ici que le renouvellement cellulaire se fait fréquemment par amitose et surtout que les très jeunes cellules possèdent immédiatement des granulations typiquement à prolactine alors que la membrane nucléaire n'est pas encore reformée (*fig.* 4).

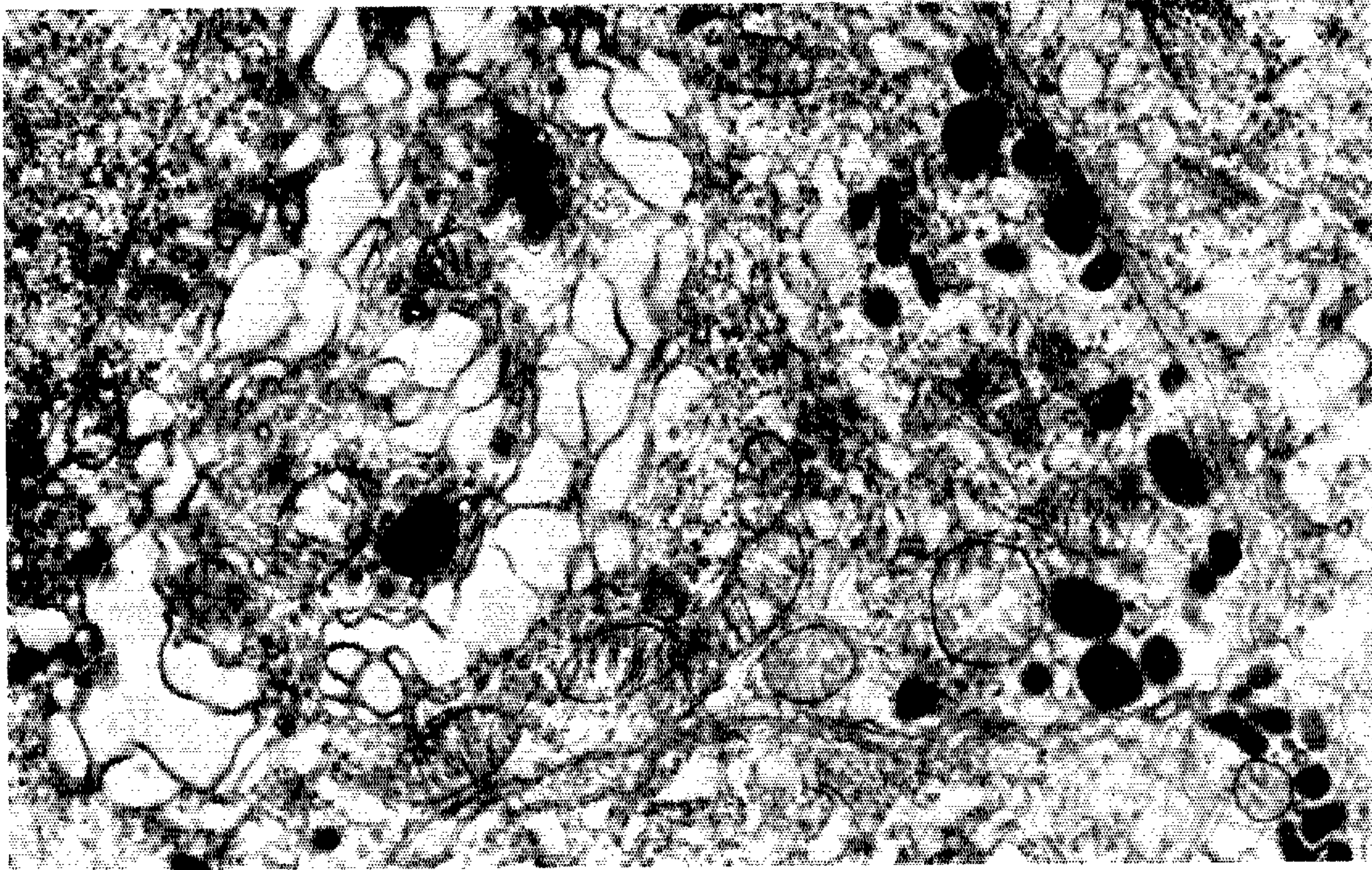


1

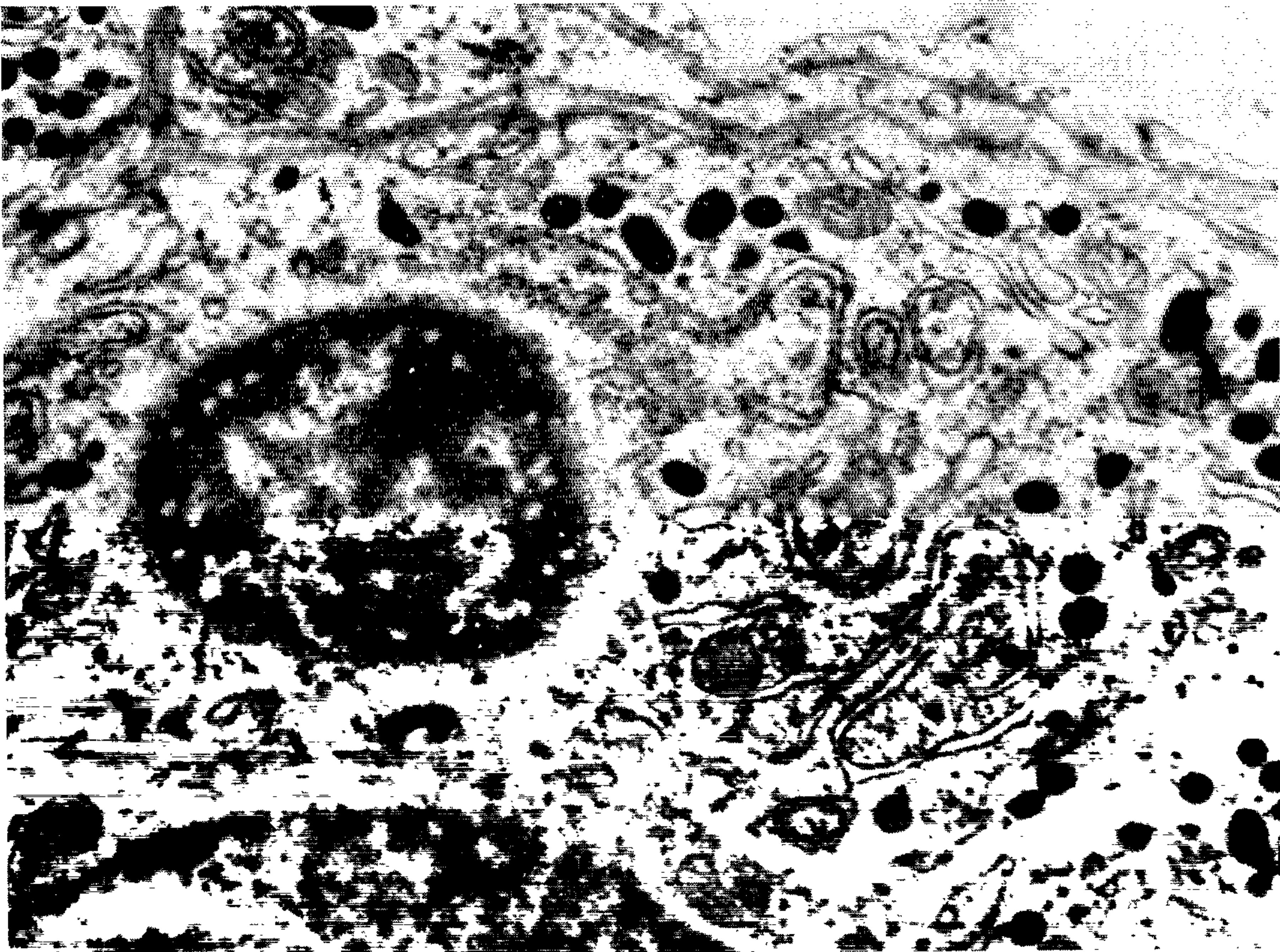


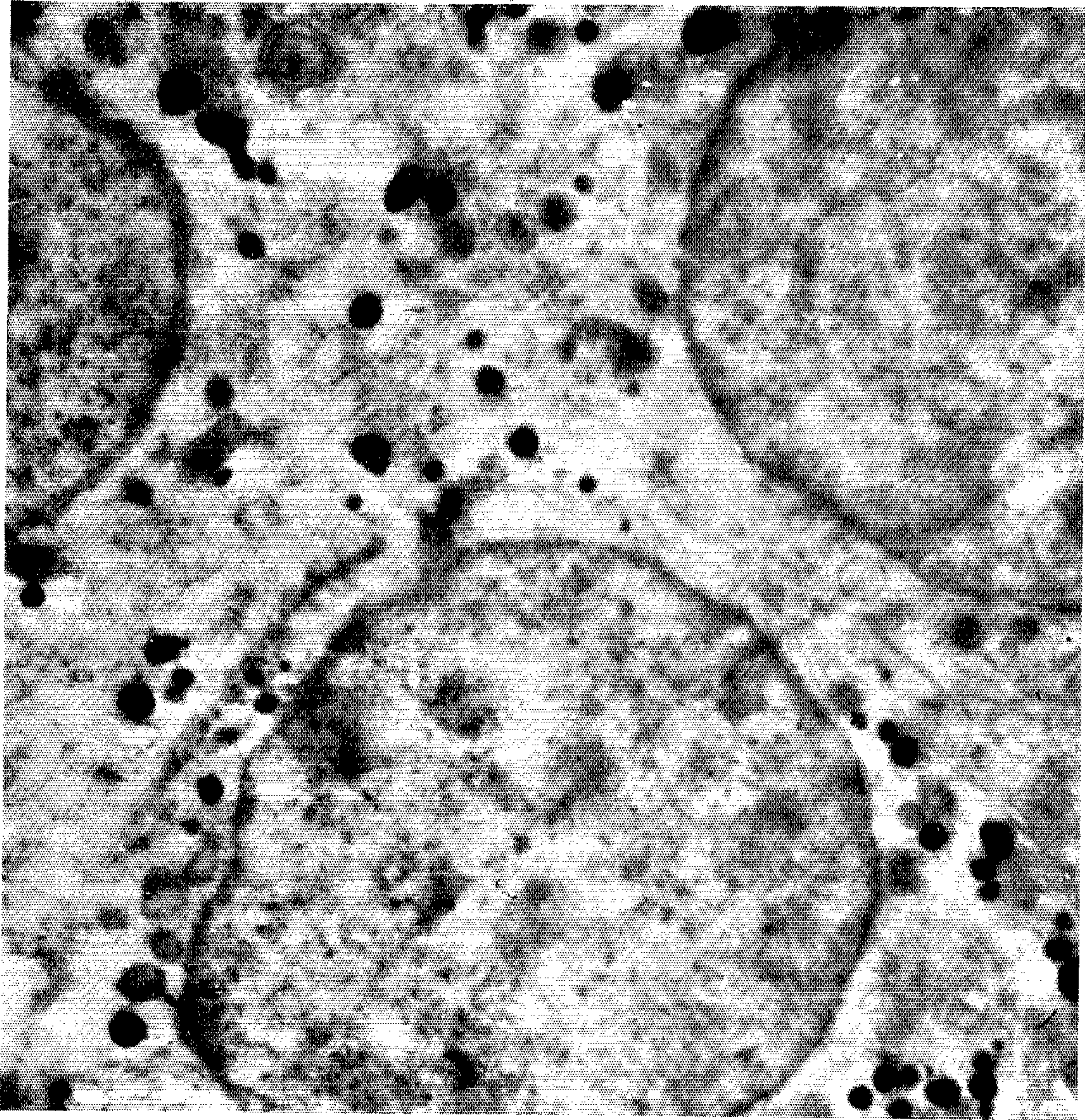
2

3

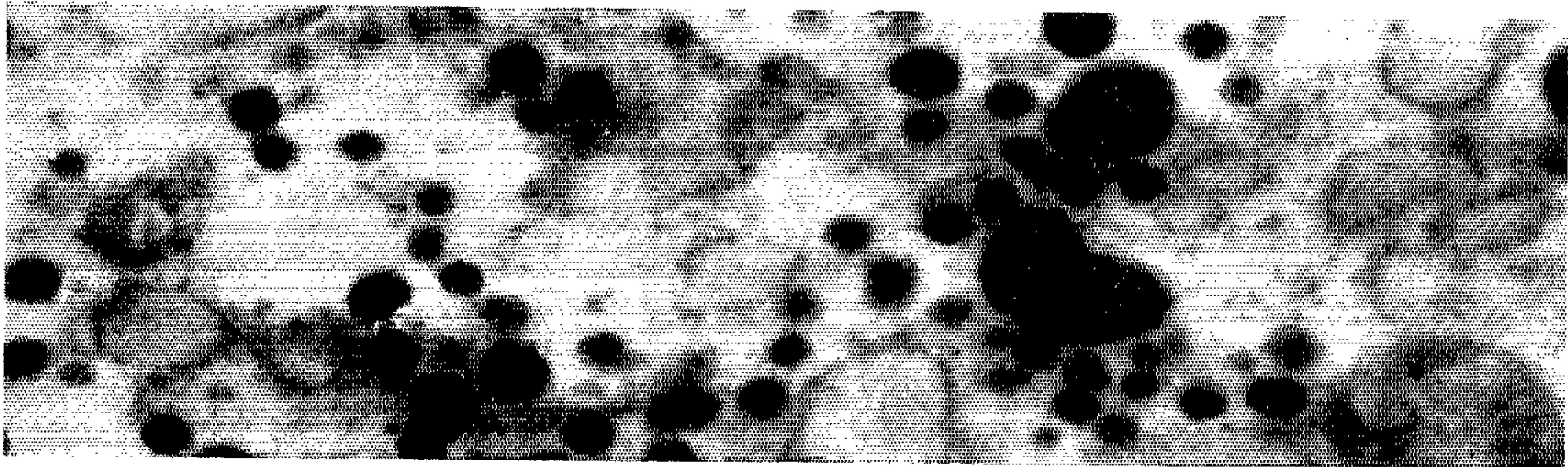


4





5



6

4° Après une sollicitation provoquée d'ACTH par blocage cortico-surrénal à la métopirone, des territoires d'éléments jeunes d'aspect syncytial, à gros noyaux dans un cytoplasme indivis et rare montrent aussi des granulations du même type (*fig.* 5).

5° Des agressions non spécifiques épuisent les cellules mûres à prolactine en donnant des images identiques à celles des femelles âgées (en ce qui concerne les grandes cellules à prolactine) mais aussi une répartition tissulaire à éléments très jeunes syncytiaux et granulés comme ceux de la série précédente.

6° Un traitement prolongé à la métopirone fait apparaître en plus des grosses granulations de type prolactine — mêlées dans les mêmes cytoplasmes — à de petits éléments sphériques n'appartenant ni aux cellules à GSH ni aux cellules à LH avec lesquelles on pourrait les confondre (*fig.* 6).

7° Au cours de l'évolution de tumeurs thyréotropes après radio-iode, certaines cellules souches de la tumeur évoluent dans un sens analogue à la série précédente mais subissent, comme les autres types cellulaires, une transformation maligne avec disparition des grains.

Ces constatations se rapprochent des faits rapportés par Pasteels qui voit en culture des cellules dites à prolactine se comporter en cellules souches.

Pour nous, il apparaît que les cellules à grosses granulations réniformes se présentent sous trois aspects :

a. Une cellule à cytoplasme large, à rapport nucléo-cytoplasmique normal dont les modifications en fin de gestation et en début d'allaitement suivent celles de la secrétion de prolactine.

b. Une cellule à rapport nucléo-cytoplasmique élevé se présentant parfois même en plage syncytiale à granulations identiques et d'apparition très précoce, siège de divisions fréquentes. Elle serait un élément souche à rapprocher de celui involuant en culture de tissu.

c. Une cellule à rapport nucléo-cytoplasmique également élevé et à limites cellulaires nettes dont les granulations de type prolactine sont, après sollicitation de la secrétion d'ACTH, mêlées à des granulations plus petites. Cet élément évolue corrélativement à cette sécrétion sans être pour cela avec certitude le représentant d'une lignée cellulaire autonome ne secrétant que l'ACTH.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) Hypophyses fixées au liquide de Palade. Inclusions dans le méthacrylate ou dans l'épon. Examen au microscope RCA, EMU, 3*e* (grandissement final des figures, × 10 000 et *fig.* 6, × 15 000).

(2) P. Aschheim et J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1373.

(3) J. L. Pasteels et J. Mulnard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1985.

(*École Pratique des Hautes Études;*
Laboratoire de Cytopathologie des Ultrastructures endocrines,
4, *Avenue de l'Observatoire, Paris,* 6e.)

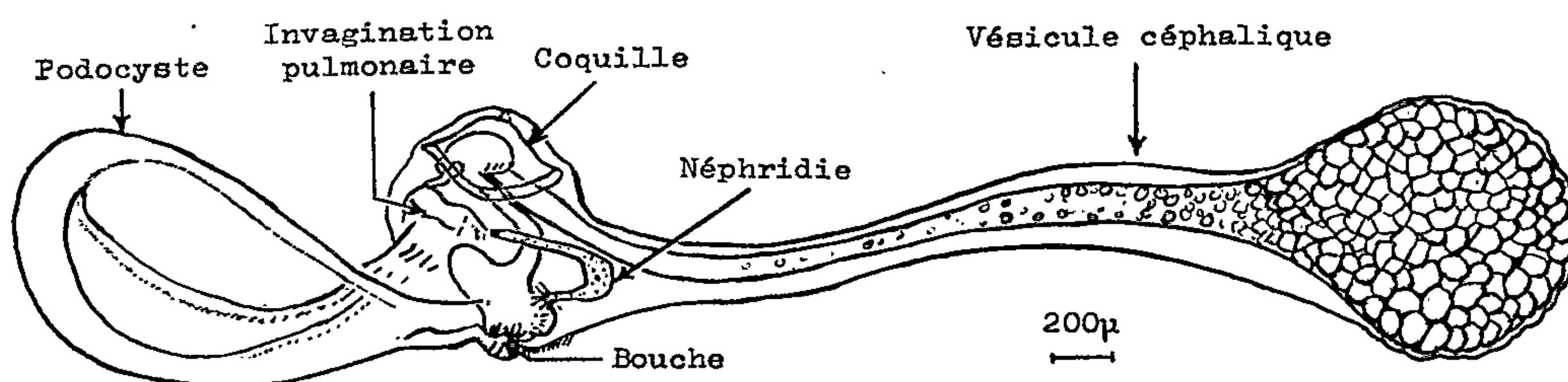
EMBRYOLOGIE. — « *Annexes embryonnaires* » *chez* Achachatina (Calachatina) marginata (*Swainson*) (*Mollusque Gastéropode Pulmoné*). Note (*) de M. **Paul Brisson**, transmise par M. Albert Vandel.

L'embryon d'*A. marginata* présente une vésicule céphalique en massue et une vésicule pédieuse foliacée; très développés et transitoires, ces organes sont sans doute en rapport avec les conditions particulières du développement dans le fluide albumineux contenu dans des œufs de très grande taille.

Le développement des Gastéropodes dont les œufs libèrent des jeunes ayant l'aspect des adultes en miniature est en général qualifié de « direct ». Cependant la morphogenèse présente l'équivalent des stades larvaires plus ou moins modifiés, pourvus d'organes transitoires, de sorte qu'il s'agit en réalité de « métamorphoses abritées » au sens de Portmann (1). C'est le cas des Pulmonés terrestres chez lesquels l'embryon se développe en milieu aérien au sein d'un liquide albumineux contenu dans une coque protectrice. L'embryologie comparée met en évidence des déviations par rapport aux stades larvaires typiques et l'existence de véritables organes annexes (vésicule céphalique et vésicule pédieuse notamment) d'autant plus développés que les œufs sont de plus grande dimension, particulièrement chez des espèces exotiques.

Parmi les Achatinidés originaires d'Afrique tropicale chez lesquels la tendance à l'ovoviviparité se manifeste par le développement plus ou moins avancé de l'embryon au moment de la ponte, il convient de distinguer des espèces pondant des œufs très nombreux et de taille relativement petite comme *Achatina fulica*, et des espèces dont les œufs sont parmi les plus volumineux chez les Gastéropodes. Nous élevons au laboratoire *A. marginata* qui se rattache au dernier type [(2), (3)]. Ces Pulmonés de grande taille déposent des œufs peu nombreux mesurant 22×16 mm (4), contenant déjà au moment de la ponte un embryon dont l'aspect extraordinaire a été signalé (5).

L'observation des premiers stades correspondant au développement intra-génital nécessite le sacrifice d'individus présumés porteurs d'œufs, car la « torsion » de l'embryon est effectuée dans la plupart des cas au moment de la ponte. La croissance de l'embryon après la ponte a pu être suivie *in ovo* jusqu'à l'éclosion (23 jours environ à 26°) après avoir pratiqué une fenêtre dans la coque de l'œuf maintenu aseptiquement, et *in vitro* jusqu'au 16e jour après mise en culture (embryon et matière albumineuse) dans des godets à micrographie. L'introduction de rouge neutre dans l'œuf ou dans le milieu avant l'observation colore électivement l'appareil digestif.



La figure représente l'état d'un embryon peu avant la ponte de l'œuf.

Il baigne dans la matière albumineuse et se prolonge à l'avant par la vésicule céphalique et à l'arrière par la vésicule pédieuse ou podocyste; ces deux « annexes » animées de contractions lentes sont beaucoup plus développées que chez l'embryon de *A. fulica* étudié récemment par Ghose (6). En avant de la bouche, la vésicule céphalique cylindrique, renflée en massue est pénétrée par un diverticule endodermique en relation avec l'estomac larvaire. Les cellules de la paroi de ce diverticule, gonflées d'« albumine » envacuolée sont de grande dimension dans la partie terminale renflée. Des contractions partant de l'extrémité de cette vésicule provoquent un mouvement de va-et-vient de globules réfringents dans le canal endodermique et favorisent aussi la circulation dans le manchon lacunaire sous-épidermique. En arrière de l'ébauche pédieuse, le podocyste foliacé, translucide, en forme de cuillère, est constitué d'un tissu mésenchymateux à larges mailles dans lequel apparaît un réseau circulatoire organisé. Ces « annexes » prépondérantes sont déjà disproportionnées par rapport au corps de l'embryon proprement dit représenté par une masse centrale sphérique. En arrière de la bouche entourée d'un rebord cordiforme, un sillon transversal délimite du côté ventral la région pédieuse dont la cavité est occupée en grande partie par l'ébauche de la gaine radulaire. Latéralement les néphridies larvaires sont incurvées vers l'avant et les bourgeons tentaculaires commencent à faire saillie. En avant de la bouche, une plage de cils à battements vifs (équivalent probable d'un vélium régressé par rapport à celui d'une véligère typique) entraîne l' « albumine » vers le stomodeum et l'œsophage qui longe la naissance du diverticule endodermique de la vésicule céphalique pour déboucher dans l'estomac larvaire occupant le centre de la masse viscérale. L'intestin sub-médian se trouve au-dessus d'une profonde invagination correspondant à l'ébauche pulmonaire et située en arrière et à droite de la masse viscérale. Cette invagination est apparue avant l'extension du manteau (observation en accord avec celles de Heyder, Laviolette (7), Régondaud (8) chez d'autres Pulmonés). La masse viscérale présente dorsalement une mince cuticule coquillière sous-épidermique (caractère rappelant les Limacidés).

Les mouvements morphogénétiques équivalents à une « torsion » vont ensuite modeler le plan d'organisation de l'adulte. Un Mémoire en préparation précisera l'évolution des formations nerveuses, des tubes cérébraux, du complexe réno-péricardique, du poumon et de l'appareil génital.

Le développement remarquable de ces « annexes » est précoce. La *vésicule céphalique* déjà ébauchée chez un embryon de 250 × 200 μ se trouve alors à l'opposé de stomodeum légèrement décalé ventralement par rapport au grand axe embryonnaire. Au cours de sa croissance, le diverticule endodermique repousse l'ectoderme. L'axe antéro-postérieur de l'embryon s'allonge en même temps que s'accroissent la masse viscérale et la région pédieuse ce qui provoque une flexion vers l'avant de la vésicule céphalique par rapport au stomodéum. La vésicule céphalique atteint son maximum

de longueur (13 mm : 10 fois la longueur de l'embryon) après la « torsion » puis régresse vers le 8e jour après la ponte pour ne plus être représentée que par un minuscule appendice le 15e jour. Cette régression due en partie à la croissance différentielle de la région antérieure est corrélative du développement de la poche à « albumine » postéro-ventrale gauche avec laquelle le canal vésiculaire est en relation après la « torsion » et de la poche antéro-dorsale droite qui se développe ensuite. Ces derniers organes résorbent l'« albumine » même après l'éclosion, ce qui permet d'attribuer un rôle digestif primordial à la vésicule céphalique, relayée ensuite par les poches à « albumine », en même temps qu'un rôle circulatoire et respiratoire dû aux contractions rythmiques de ses parois.

Le *podocyste* se différencie plus tardivement que la vésicule céphalique; il apparaît comme un bourgeon cylindrique s'étalant et se déprimant progressivement en cuillère. Il est toujours animé de contractions qui favorisent la circulation de l'hémolymphe de l'embryon. Poursuivant sa croissance, il tapisse peu à peu la paroi de l'œuf, enveloppant l'« albumine » et recouvrant l'embryon proprement dit comme un dais. Il n'est relié au pied que par une zone ténue que le jeune rompt en absorbant le podocyste peu de temps avant l'éclosion. Après avoir percé la coque calcaire pour éclore, le jeune l'absorbe, accumulant ainsi des réserves de calcium qui seront utilisées peu à peu. Le rôle du podocyste est mis en lumière par l'instauration progressive d'une « circulation larvaire » bien visible *in vitro*. Un « cœur larvaire » (différenciation momentanée de la future artère céphalique) battant par ondes successives rapides propulse vers le pied l'hémolymphe qui, par deux méats, gagne le vaisseau marginal du podocyste dans lequel s'organise une circulation lacunaire vers un vaisseau médian qui ramène le liquide dans l'hémocœle de l'embryon. Le rôle du cœur définitif, à battements lents, deviendra de plus en plus prépondérant et finira par imposer son rythme au « cœur larvaire » qui perdra peu à peu sa contractilité. L'extension foliacée du podocyste sous la coque de l'œuf et son irrigation suggèrent un rôle respiratoire.

La présence d'« annexes » semble corrélative de la physiologie d'un embryon isolé dans un œuf de grande taille. Les organes transitoires (cils, néphridies, cœur larvaire, vésicules céphalique et pédieuse) jouent un rôle primordial; leur rejet ou régression s'apparente à un processus de métamorphose doublé d'une tendance à l'ovoviviparité. Ces deux phénomènes paraissent liés à la taille des œufs et à l'adaptation à un développement en milieu aérien.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) PORTMANN, *Rev. Suisse. Zool.*, 62, 1955, p. 236-252.

(2) DE LARAMBERGUE, *Cong. A. F. A. S.*, Poitiers, 1954 (*Ann. Univ. Poitiers*, 2e série, 5, 1955, p. 450-452; *Rev. Path. Génér. et Physiol.*, 706, 1959, p. 313-316).

(3) DE LARAMBERGUE et ALAPHILIPPE, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1443-1447.
(4) ALAPHILIPPE et MICHON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1375.
(5) DE LARAMBERGUE, *Act. Soc. Linn. Bordeaux*, 97, 1957, p. 91-101.
(6) GHOSE, *Proc. Malac. Soc. London*, 35, 1962, p. 119-126; *Proc. Zool. Soc. London*, 15, 1962, p. 47-55; *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, B., 68, 1962, p. 186-207.
(7) LAVIOLETTE, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11e série, 1954, p. 427-535.
(8) RÉGONDAUD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 179-181; *Bull. Biol.*, 98, 1964, p. 433-471.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Poitiers.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse par la méthode de marquage nucléaire à la thymidine tritiée des dérivés de la crête neurale céphalique chez l'Urodèle* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **Pierre Chibon**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Pleurodèle, le marquage nucléaire par la thymidine tritiée des cellules de la crête neurale montre que la crête neurale céphalique est à l'origine de tous les cartilages du chondrocrâne, sauf le deuxième basibranchial, et des odontoblastes. Les ganglions crâniens, par contre, dérivent de l'ectoderme immédiatement adjacent à la crête neurale. Les régions troncales de la crête neurale, substituées à de la crête neurale céphalique n'édifient pas de cartilages chondrocrâniaux, ni d'odontoblastes.

L'étude des dérivés et de la régionalisation de la crête neurale a été analysée chez les Amphibiens par Hörstadius et Sellman [1] et synthétisée par Hörstadius [2]. Les résultats sont fondés sur l'observation de marques colorées, et sur des opérations d'ablation et de greffe. La méthode de marquage nucléaire par la thymidine tritiée permet d'apporter dans ce problème plus de précision. Weston [3] et Johnston [4] l'ont appliquée à l'étude de la crête neurale chez l'embryon de Poulet. Après avoir adapté cette technique aux Amphibiens [5], nous l'avons utilisée chez l'Urodèle, *Pleurodeles waltlii* Michah. pour analyser tout d'abord les dérivés et la régionalisation de la crête neurale céphalique.

Ce marquage est associé à des greffes. Sur des neurulas receveuses non marquées, on excise des portions de la crête neurale, que l'on remplace par des portions de crête neurale marquée. Les embryons sont fixés au stade 37-38 de la table Gallien et Durocher [6]. Sur les autoradiographies, les cellules issues du greffon, dont les noyaux sont marqués, se distinguent parfaitement des cellules de l'hôte.

Pour la commodité de l'analyse, la crête neurale céphalique et l'ectoderme para-neural ont été conventionnellement divisés en secteurs, définis par des valeurs d'angle, les bourrelets médullaires dans cette région pouvant être sensiblement assimilés à une portion de cercle (*fig.* 1 A).

Dérivés de la crête neurale dans le chondrocrâne, les dents, et les ganglions crâniens. — Les résultats sont résumés dans le tableau I et la figure 2.

1. Chondrocrâne. — *a. Échanges de crête neurale céphalique.* — Dans les cas de substitutions unilatérales totales, toutes les parties sont marquées sauf dans le deuxième basibranchial. Des substitutions partielles, correspondant aux régions 1 à 6, permettent de définir une régionalisation (*voir* tableau et *fig.* 2). Dans les substitutions unilatérales, des dérivés marqués s'observent du côté opposé. Ceci signifie que lors de la soudure des bourrelets médullaires, certains éléments peuvent passer d'un côté à l'autre. Dans ces expériences le chondrocrâne est complet et normalement développé.

TABLEAU I.

	Chondrocrâne.	Dents.	Ganglions crâniens (*) (opération sur l'ectoderme para-neural).
Région 1 (0- 30°).....	–	–	–
» 2 (30- 50°).....	Partie antérieure des trabécules	+ plafond buccal	–
» 3 (50- 70°).....	Partie postérieure des trabécules, plaque basale, palato-carré	+ plafond buccal	–
» 4 (70-100°).....	Cartilage de Meckel arc hyoïde	+ mandibule	V
» 5 (100-120°).....	Basibranchial 1, hypobranchiaux, arcs branchiaux antérieurs	–	VII-VIII
» 6 (120-150°).....	Arcs branchiaux postérieurs	–	IX-X

(*) Ainsi qu'il est précisé ci-dessous les ganglions crâniens ne dérivent pas du bourrelet neural lui-même, mais de l'ectoderme para-neural voisin.

b. Substitutions de crête neurale troncale à la crête neurale céphalique. — Les cartilages dérivant normalement des régions intéressées par l'opération sont absents ou réduits. Aucun cartilage n'est jamais marqué. Ainsi la crête neurale troncale ne peut donner de dérivés chondrocrâniaux; ceux-ci ne peuvent s'édifier qu'à partir de la crête neurale céphalique.

2. DENTS. — Les dents du plafond buccal sont marquées lorsque l'opération porte sur les régions 2 et 3, et les dents de la mandibule lorsque l'opération porte sur la région 4. Dans tous les cas, les odontoblastes seuls sont marqués mais jamais l'organe adamantin. Les greffes de crête neurale troncale n'ont jamais montré d'odontoblastes marqués. Il existe un parallélisme remarquable des résultats concernant le chondrocrâne et les dents : le marquage des régions 2, 3 et 4 entraîne simultanément celui des trabécules, du cartilage de Meckel, et des dents correspondantes (*fig.* 1B).

3. GANGLIONS CRANIENS. — Ceux-ci ne dérivent pas du bourrelet médullaire céphalique. Si sur la neurula jeune l'ectoderme externe immédiatement adjacent au bourrelet médullaire est remplacé par de l'ectoderme marqué, alors les ganglions crâniens sont marqués, ainsi que la capsule otique tout entière :

ectoderme adjacent à la région 4 : ganglion V;
ectoderme adjacent à la région 5 : ganglions VII-VIII;
ectoderme adjacent à la région 6 : ganglions IX-X.

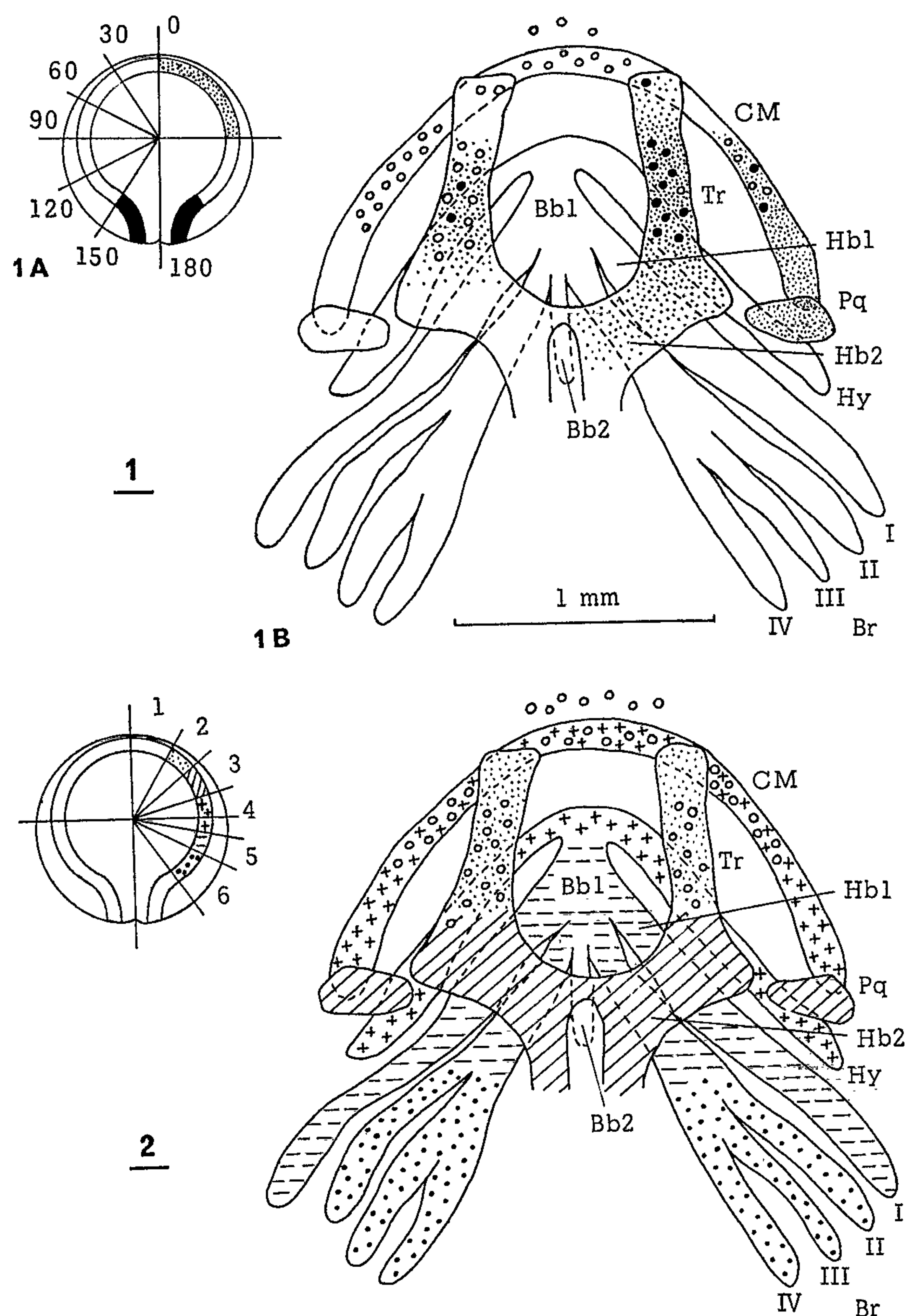


Fig. 1.

1 A : Diagramme de la région céphalique de la neurula jeune : *à gauche*, les bourrelets médullaires divisés en secteurs; *à droite*, schéma d'une greffe orthotopique d'un fragment de crête neurale marquée (en grisé), dont le résultat est présenté en 1 B. La crête neurale troncale est figurée en noir.

1 B : Chondrocrâne résultant de l'opération précédente : trabécule droit intensément marqué; trabécule gauche marqué légèrement dans sa région moyenne; cartilage de Meckel et palatocarré marqués du côté droit. Les dents non marquées sont figurées par des ronds blancs, les dents marquées par des ronds noirs.

Bb 1, basibranchial 1; Bb 2, basibranchial 2; Br I à Br IV, arcs branchiaux I à IV; CM, cartilage de Meckel; Hb 1 et Hb 2, hypobranchiaux 1 et 2; Hy, arc hyoïde; Pq, palatocarré; Tr, trabécule.

Fig. 2. — Diagramme résumant la régionalisation de la crête neurale céphalique : répartition dans le chondrocrâne des cartilages dérivés de chacune des régions 2 à 6. (Mêmes légendes que la figure 1.)

Au stade neurula jeune, les territoires présomptifs des ganglions crâniens sont donc situés dans l'ectoderme immédiatement adjacent à la crête neurale. Nos résultats confirment ceux de Stone ([7]) et conduisent à attribuer à l'ectoderme para-neural et non à la crête neurale elle-même, le rôle fondamental dans la formation des ganglions crâniens.

En conclusion, la méthode de marquage nucléaire par la thymidine tritiée de greffons provenant de la crête neurale céphalique et troncale permet par diverses combinaisons de montrer que la crête neurale est régionalisée. La totalité du chondrocrâne, sauf le deuxième basibranchial, et les odontoblastes dérivent de la crête neurale. Les ganglions crâniens sont issus de l'ectoderme immédiatement adjacent à celle-ci. La crête neurale troncale n'est pas compétente pour édifier les cartilages du chondrocrâne, ni les odontoblastes.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) S. Hörstadius et S. Sellman, *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis*, 4e série, 13, nº 8, 1946, p. 1-170.
([2]) S. Hörstadius, *The neural Crest*, Oxford University Press, 1950.
([3]) J. A. Weston, *Develop. Biol.*, 6, 1963, p. 279-310.
([4]) M. C. Johnston, *Anat. Rec.*, 148, 1964, abstract, p. 295.
([5]) P. Chibon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4508.
([6]) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 47, 1957, p. 97-114.
([7]) L. S. Stone, *J. exp. Zool.*, 35, 1922, p. 421-496.

(*Laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris 5e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets du propionate de testostérone sur le développement des conduits génitaux de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note de M. **Albert Raynaud** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

On ne dispose actuellement que de quelques données relatives à l'action des hormones androgènes sur le développement sexuel des embryons de Reptiles. La culture de l'œuf d'Orvet *in vitro* permettant d'intervenir aisément sur l'embryon et de soumettre l'œuf à des injections de substances variées, j'ai utilisé cette méthode pour étudier les effets de la testostérone sur les organes génitaux de l'embryon.

Au cours d'une expérience préliminaire [2] il avait été constaté que sous l'effet de doses de 150 à 330 μg de propionate de testostérone, les canaux de Wolff et de Müller des embryons étaient fortement hypertrophiés et que la croissance des extrémités postérieures des canaux de Müller était inhibée. Afin d'étudier plus complètement ces effets, de nouvelles expériences ont été entreprises mettant en œuvre soit des quantités plus faibles d'hormone soit des conditions de traitement différentes.

Dans une première série d'expériences, cinq œufs d'Orvet ont été cultivés *in vitro* dans des récipients de verre individuels, placés dans une étuve à incubation à une température de 18 à 25°C. Comme il s'agissait d'une expérience de courte durée et qu'il était important d'éviter tout apport de substance étrangère à l'œuf, le milieu de culture fut constitué simplement par une solution de NaCl à 8 °/₀₀ dans l'eau distillée. Au stade de 80 mg, c'est-à-dire au moment où débute la différenciation sexuelle des glandes génitales, j'ai injecté dans les œufs, sous la membrane chorio-allantoïdienne, une goutte d'une solution de propionate de testostérone [3] dans l'huile d'arachide neutralisée; la dose de propionate de testostérone ainsi administrée fut de 125 μg à un œuf, 100 μg à un autre œuf, 50 μg à deux œufs et 25 μg au cinquième œuf. La goutte de la solution injectée dans l'allantoïde vient flotter à la partie supérieure de l'œuf, au contact des vaisseaux allantoïdiens; un apport régulier d'hormone à l'embryon, est ainsi assuré. Cinq œufs de la même portée, servant de témoins, cultivés *in vitro* de la même manière, ont reçu au même stade, une injection d'un volume équivalent d'huile d'arachide neutralisée. Les embryons témoins et les traités ont été sacrifiés 8 à 13 jours après l'injection; les poids des embryons traités étaient alors compris entre 111 et 142 mg, ceux des embryons témoins entre 122 et 153 mg. Ces stades correspondent exactement à la phase du développement pendant laquelle les canaux de Müller des embryons mâles normaux régressent. Tous ces embryons ont été coupés

en série transversale à 7,5 μ et étudiés histologiquement. Les effets essentiels du traitement sont les suivants :

Glandes génitales. — Les gonades des embryons traités sont de type ovarien; chez trois embryons ce sont des ovaires sensiblement normaux; chez le quatrième ils contiennent quelques tubules dans la zone médullaire; chez le cinquième ils ont un aspect intersexué, le cortex est en continuité avec la zone médullaire qui contient quelques tubules d'aspect testiculaire. Chez les embryons témoins il y avait trois femelles et deux mâles.

Effets sur les canaux de Wolff. — Ces canaux sont hypertrophiés chez tous les embryons injectés, et d'autant plus que la dose administrée est plus élevée; avec 125 ou 100 μg, le canal de Wolff des embryons femelles mesure 85×110 μ, à hauteur des gonades; au même niveau, le canal de Wolff des femelles témoins ne mesure que 55×75 μ; la hauteur des cellules épithéliales du canal est de 22 à 25 μ chez les traités et de 12 à 15 μ chez les témoins. La dose de 50 μg a provoqué également une hypertrophie marquée des canaux de Wolff. La dose de 25 μg a provoqué une légère hypertrophie du canal de Wolff de l'embryon femelle injecté et une augmentation de la hauteur de son épithélium, par rapport au canal de Wolff des embryons mâle et femelle témoins.

Effets sur les canaux de Müller. — Au moment de l'administration de l'hormone dans l'œuf, les embryons pesaient 80 mg; les canaux de Müller, incomplètement développés atteignaient la mi-hauteur des gonades. Chez ces embryons, les doses de 50 à 125 μg de propionate de testostérone ont provoqué une hypertrophie de la partie antérieure (craniale) des canaux de Müller : au-dessous de l'ostium ces canaux présentent une large lumière, bordée par un épithélium cylindrique d'une vingtaine de microns de hauteur, formant des cryptes ou de courts diverticules qui s'enfoncent dans le stroma sous-jacent. Ace niveau, les diamètres (largeur et épaisseur) du canal de Müller (canal épithélial) sont respectivement de 65×85 μ et de 70×110 μ chez deux embryons femelles traités respectivement par la dose de 100 et 125 μg de propionate de testostérone; chez un embryon femelle témoin de la même portée, traité à l'huile d'arachide, et pesant 153 mg, ces dimensions ne sont que de 65×70 μ.

Ces mêmes doses de 50 à 125 μg de propionate de testostérone ont provoqué une inhibition de la croissance des parties postérieures des canaux de Müller : ceux-ci se terminent parfois au niveau de la partie inférieure des gonades et dans d'autres cas, à hauteur de la partie postérieure des mésonéphros; les canaux se dilatent brusquement à leur extrémité postérieure et se terminent en cul-de-sac; chez les témoins les plus développés, les canaux de Müller atteignent l'urodæum; chez les autres ils arrivent à mi-hauteur des métanéphros.

La dose de 50 μg a exercé une légère stimulation de la partie antérieure des canaux de Müller et une faible inhibition de la croissance de leurs extrémités caudales.

La dose de 25 µg de propionate de testostérone n'a pas provoqué de stimulation des parties craniales des canaux de Müller et n'a exercé qu'une minime inhibition sur la croissance de leurs parties caudales.

Effets sur les organes génitaux externes. — Les phallus des embryons traités présentent la même configuration que ceux des témoins et un degré de développement sensiblement comparable.

Dans une deuxième série d'expériences, des doses de 200 à 250 µg de propionate de testostérone ont été injectées dans le coelome extra-embryonnaire ou dans l'allantoïde de jeunes embryons (pesant de 50 à 65 mg); elles ont provoqué un retard de développement pondéral, et arrêté le développement des canaux de Müller des embryons; dans deux cas ces canaux sont réduits à un court segment cranial n'atteignant pas le niveau de la partie antérieure des gonades.

Discussion. — Ces nouveaux résultats expérimentaux confirment et précisent les observations antérieures ([3]); ils mettent en évidence les faits suivants :

1. La testostérone exerce une double action sur les canaux de Müller embryonnaires de l'Orvet, pendant leur phase de croissance : elle provoque l'hypertrophie de leur partie antérieure et elle inhibe la croissance en direction caudale, de leurs extrémités postérieures.

a. Chez les jeunes embryons d'Orvet (pesant de 110 à 120 mg), seule la partie craniale des canaux (la plus différenciée) s'hypertrophie sous l'effet de l'injection de testostérone; chez les embryons un peu plus âgés (130-170 mg) l'hypertrophie s'étend à une région plus postérieure; elle est donc conditionnée par un certain état de différenciation des cellules müllériennes; la différenciation du canal progresse dans le sens cranio-caudal et le degré de différenciation permettant la réaction d'hypertrophie est acquis assez rapidement : déjà pendant la phase de la différenciation sexuelle des gonoductes, le canal de Müller est sensible à l'effet stimulant de la testostérone. Cet effet a été obtenu avec des doses relativement faibles d'hormone : 100 et 50 µg de propionate de testostérone; il demeure encore inexpliqué (s'agit-il d'une propriété intrinsèque de la testostérone? Y-a-t-il conversion d'une partie de l'hormone mâle injectée en hormone à activité œstrogène ou bisexuelle? ou encore intervention d'un mécanisme intermédiaire (sécrétions des surrénales, des ovaires, etc.?). Cet effet rappelle celui qui a été observé par Courrier et Gros ([4]) chez le fœtus de Chat en fin de gestation, par Burns ([5]) chez l'Opossum embryonnaire, par Hartley ([6]) chez les embryons d'un Serpent (*Thamnophis sirtalis*) étudiés en fin de gestation, par Thiebold ([7]) chez l'embryon de *Scyliorhinus*, et chez de nombreux Reptiles immatures ou adultes ([8]).

b. L'action inhibitrice du propionate de testostérone sur la croissance de la partie postérieure, indifférenciée, des canaux de Müller correspond à celle observée par Stoll et Maraud ([9]) chez l'embryon de Poulet; mais

chez l'embryon d'Orvet, cet effet inhibiteur se manifeste déjà à partir d'une dose de 50 µg.

2. La testostérone exerce une action stimulante sur les canaux de Wolff embryonnaires; cet effet s'observe déjà avec une dose de 25 µg; cette dose n'a pas d'effet stimulant et pratiquement pas d'effet inhibiteur sur les canaux de Müller; il est intéressant de noter qu'au cours de la phase de régression des canaux de Müller de l'embryon mâle normal d'Orvet, on n'observe pas de stimulation nette des canaux de Wolff.

3. Dans les conditions de ces expériences, le propionate de testostérone n'a pas provoqué la régression des canaux de Müller des embryons femelles ([10]). De nouvelles recherches vont être entreprises pour étudier l'action de cette hormone chez le fœtus castré.

([1]) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre.

([2]) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4144.

([3]) Le propionate de testostérone utilisé avait pour constantes physiques : $[\alpha]_D + 85^o$ (1 % alcool) et point de fusion F 121°; cette substance, ainsi que l'huile d'arachide neutralisée m'ont été obligeamment fournies par les laboratoires Roussel.

([4]) R. Courrier et G. Gros, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 291 et 128, 1938, p. 194.

([5]) R. K. Burns, *J. exp. Zool.*, 100, 1945, p. 119-140.

([6]) R. T. Hartley, *J. Morph.*, 76, 1945, p. 115-137.

([7]) J. Thiebold, *Bull. Biol. France et Belgique*, fasc. 2, 1964, p. 253-347.

([8]) R. T. Forbes, *Anat. Rec.*, 72, 1938, p. 87-95; J. H. Vivien, *Arch. anat. micr. morph, exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 297-311; G. K. Noble et R. Greenberg, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 44, 1940, p. 460; P. L. Risley, *J. exp. Zool.*, 87, 1941, p. 477-515; A. Gorbman, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 42, 1939, p. 810.

([9]) R. Stoll et R. Maraud, *Arch. anat. micr. morph. exp.*, 41, 1952, p. 260.

([10]) Notons que chez les deux mâles témoins de cette expérience, pesant 146 et 154 mg. les canaux de Müller persistent; cette non-régression ou ce retard de régression constituent un phénomène qui a été observé assez fréquemment chez les embryons se développant dans des œufs cultivés *in vitro*. Y a-t-il, dans ces conditions, affaiblissement de la fonction testiculaire ou d'autres phénomènes interviennent-ils ?

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale,*
20, *rue des Moulins, Sannois, Seine-et-Oise.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Potentiels évoqués de l'aire auditive primaire du Cobaye au cours d'une stimulation acoustique bilatérale.* Note (*) de MM. **Michel Burgeat**, **Ali Belkahia** et Mme **Bernard Burgeat-Menguy**, transmise par M. Gaston Cordier.

Une étude des potentiels évoqués de l'aire auditive primaire a été faite sur des cobayes anesthésiés au dial (50 mg / kg.).

La stimulation acoustique consistait en une onde rectangulaire qui était délivrée à un haut-parleur à type de chambre de compression, après passage dans des filtres passe-bande.

Après avoir largement dégagé l'orifice des conduits auditifs externes, le son était dirigé, à l'aide de deux tuyaux en matière plastique, vers les pointes d'oreille creuses de l'appareil stéréotaxique de Horsley-Clarke sur lequel était fixé l'animal.

Un groupe de deux robinets permettait d'envoyer les sons, soit d'un côté, soit de l'autre ou dans les deux oreilles simultanément.

La simultanéité, la forme et la durée du stimulus ont été contrôlées à l'aide d'une chaîne de mesure Bruel et Kjaer.

Deux niveaux d'intensité ont été utilisés : 91 et 77 dB (en stimulation bilatérale) (réf. 2.10^{-4} ba).

L'enregistrement était effectué à l'aide :

1° d'électrodes intracochléaires de nichrome, pour contrôler la réponse périphérique (potentiels microphoniques cochléaires, potentiels d'action);

2° d'électrodes d'argent chloruré placées au contact de l'aire auditive primaire pour l'enregistrement des potentiels évoqués qui étaient : controlatéraux (CL), homolatéraux (HL) ou bilatéraux (BL).

Après préamplification, les signaux étaient reçus sur les deux canaux d'un oscilloscope Tektronix 532.

Le temps de latence du potentiel évoqué était déterminé par rapport au début du potentiel microphonique cochléaire.

Les conditions physiologiques générales étaient contrôlées par l'écoute du rythme cardiaque et la surveillance de la température rectale.

L'animal curarisé était placé en respiration artificielle.

Résultats. — Dans ces conditions, on constate par rapport à la stimulation controlatérale (*fig.* 1) :

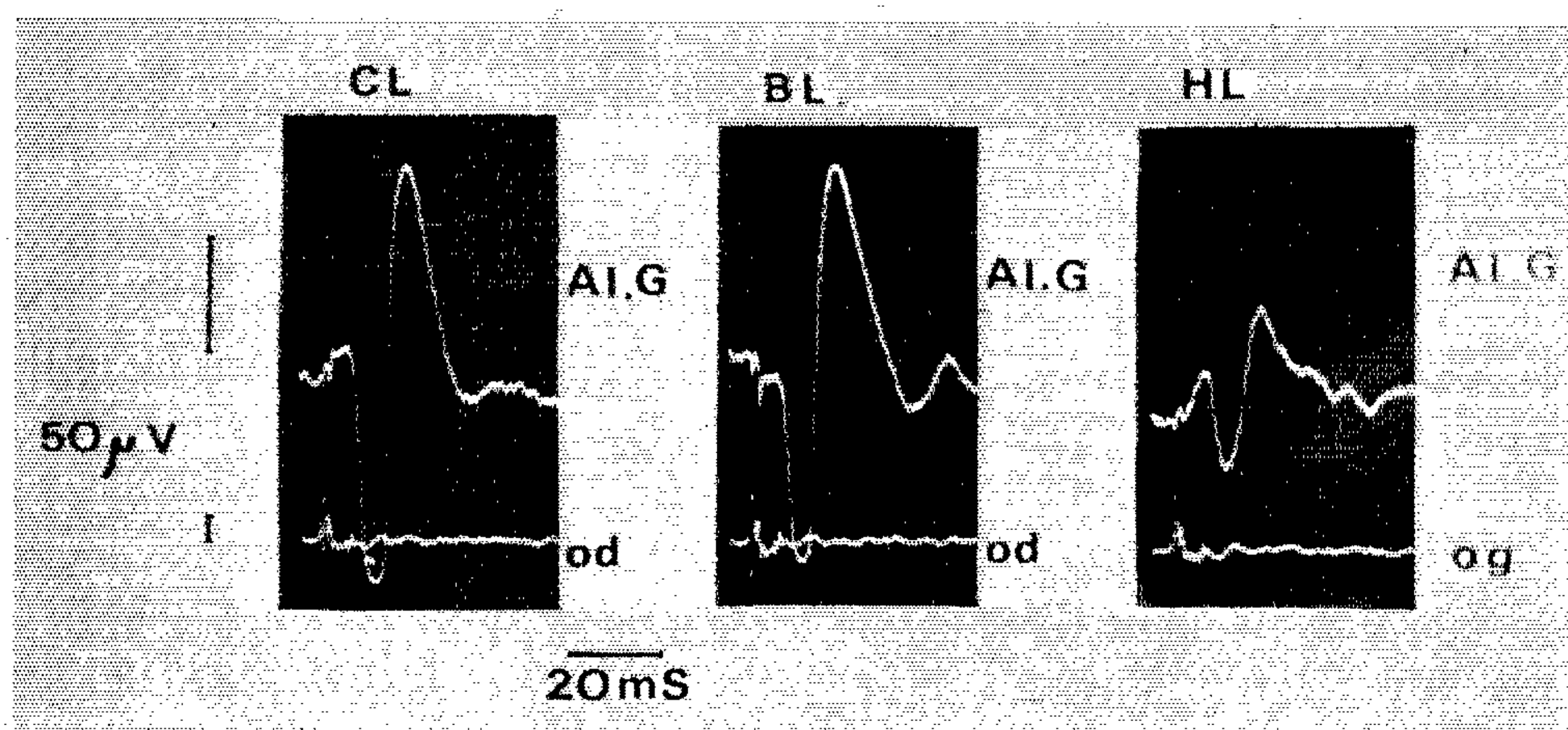
— un fait classique : la diminution de l'amplitude de la réponse surface positive du potentiel évoqué en stimulation homolatérale;

— ainsi que : la diminution, moins importante, mais nette, de l'amplitude de la réponse surface positive du potentiel évoqué en stimulation bilatérale.

Ce phénomène est d'autant plus accentué que la stimulation acoustique est plus faible, dans une dynamique de 14 dB.

— Pour un son bilatéral de 91 dB, le potentiel évoqué homolatéral représente environ 35 % du potentiel évoqué controlatéral, et le potentiel évoqué bilatéral représente environ 78 % du potentiel évoqué controlatéral.

— Pour un son bilatéral de 77 dB, le potentiel évoqué bilatéral représente un peu plus de 60 % de la valeur du potentiel évoqué controlatéral, alors que le potentiel évoqué homolatéral demeure à un niveau représentant environ 35 % de la valeur du potentiel évoqué controlatéral.



Ligne supérieure : Variations d'amplitude de la réponse surface positive du potentiel évoqué de l'aire auditive primaire gauche (AI. G.).
Ligne inférieure : Enregistrement cochléaire (potentiel microphonique cochléaire et potentiel d'action).
Déflection positive vers le bas.

La comparaison des amplitudes des réponses surface positive des potentiels évoqués en stimulation bilatérale et unilatérale révèle que le rapport 2 BL/(HL + CL) peut varier de 0,74 à 1,36 suivant les animaux, avec une valeur moyenne légèrement supérieure à 1 pour un son bilatéral de 91 dB, et légèrement inférieure à 1 pour un son bilatéral de 77 dB.

Dans ces conditions, la somme des deux voies sensorielles n'introduit en terme d'activité corticale qu'une augmentation très faible ou même nulle des potentiels évoqués par rapport à une seule voie.

Interprétation. — Il est proposé à ce phénomène une origine inhibitrice, similaire à celle décrite par Hugelin et Dumont au cours de leur stimulation électrique de la formation réticulaire.

Le lieu d'application pourrait d'ailleurs être sous-cortical, Legouix ayant récemment décrit un phénomène similaire au niveau des corps genouillés internes.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(*Laboratoire d'Oto-Neurologie Expérimentale, Clinique O. R. L. de la Faculté de Médecine de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la lysine-vasopressine sur la concentration cellulaire en ion potassium du cœur d'*Helix Aspersa *en survie.* Note (*) de M. **Elie Bernard-Weil** et Mme **Colette Piette**, présentée par M. Robert Courrier.

La lysine-vasopressine (100 mU/ml) entraîne une augmentation significative du taux du potassium cellulaire dans les cœurs d'*Helix Aspersa* maintenus en survie, *par rapport* à des cœurs témoins incubés dans les mêmes conditions. Le phénomène est aboli par l'addition de thioglycollate.

Au cours de travaux antérieurs, l'un de nous avait montré, avec J. Decourt, R. et M. T. Guérin, que l'extrait posthypophysaire favorisait la pénétration du $^{42}K^{+}$ dans les coupes de cerveau de cobaye *in vitro* (1), ou retardait la fuite de l'ion potassium dans le même matériel (2).

Dans la présente Note, nous étudions les variations du taux de l'ion potassium dans le cœur d'*Helix Aspersa in vitro* sous l'action de la lysine-vasopressine, cet organe ayant permis à Reinberg de noter son accroissement en ion potassium sous l'action de l'extrait posthypophysaire total (3). Nos expériences ont été complétées par la détermination de l'espace extracellulaire du cœur d'*H. Aspersa*, ainsi que par l'utilisation de milieux avec thioglycollate pour pouvoir affirmer la responsabilité de la vasopressine dans les phénomènes observés.

Technique. — Les cœurs d'*H. Aspersa* sont enlevés et mis immédiatement dans la solution suivante : KCl, 4,8 mM/l; $CaCl_2$, 6,6 mM/l; $MgCl_2$, 6,4 mM/l; NaCl, 90 mM/l; inuline, 10 g/l, et dont le pH est ajusté à 7,4 avec du tampon « tris ». Ils sont répartis à raison de 5 par bécher de 100 ml, un certain nombre de cœurs étant suspendus et étirés par un poids pour s'assurer de la contractilité et de la survie de ces organes. Après 1 h d'incubation, les cœurs sont séchés, pesés et répartis dans des fioles contenant HNO_3 N. 24 h après, le taux du potassium est déterminé avec un photomètre à flamme « Baird Atomic », et rapporté au poids du cœur. Dans d'autres expériences, le cœur est, après incubation, immergé dans 3 ml d'eau bidistillée, et 24 h après, le dosage d'inuline dans ce liquide est effectué selon la technique de A. Galli et J. Jeanmaire (4) utilisant la réaction colorée du fructose en présence d'acide thiobarbiturique proposée par F. Percheron (5).

Les conditions expérimentales ont été établies de la manière suivante :

Première série : milieu-type + 10 U/100 ml (100 mU/ml) de lysine-vasopressine Sandoz.

Deuxième série : milieu-type + le solvant de cette hormone.

Troisième série : milieu-type + 10 U de lysine-vasopressine/100 ml + 1 mM de thioglycollate/100 ml.

Quatrième série : milieu-type + solvant + 1 mM de thioglycollate/100 ml.

Chaque séance comportait une étude des variations du potassium dans les quatre séries. L'espace inuline n'a été mesuré que dans les deux premières séries.

Résultats :

	Lysine-vasopressine.	Solvant.	Lysine-vasopressine + thioglycollate.	Solvant + thioglycollate.
K^+ total (méquiv/kg).....	68,5 ± 1,9 (25)	49,6 ± 1,3 (25)	49,9 ± 1,8 (25)	50,3 ± 1,2 (25)

(Moyenne ± erreur standard)

Le nombre entre parenthèses indique le nombre de cœurs étudiés.

La différence de la première série par rapport à toutes les autres est significative ($p < 0{,}001$). Cet accroissement correspond bien à un taux plus élevé du potassium cellulaire puisque l'espace inuline n'a pas varié :

	Lysine-vasopressine.	Solvant.
Espace inuline (ml/100 g)......................	15,1 ± 0,5 (25)	15,4 ± 1 (25)
K^+ intracellulaire (calculé) (méquiv/kg).........	79,8 ± 2,8	57,7 ± 2,4

(Moyenne ± erreur standard)

Commentaires. — La lysine-vasopressine, aux doses utilisées, entraîne une augmentation de la concentration du K^+ cellulaire dans le cœur d'*H. Aspersa* en survie, par rapport à des cœurs témoins, sans qu'on puisse dire s'il y a eu augmentation vraie ou moindre diminution du potassium cellulaire. Il faut aussi tenir compte du fait que le phénomène observé comportait des doses non physiologiques d'hormone et une hormone n'existant pas à l'état normal chez les Hélicidés : ces résultats devraient donc être envisagés surtout d'un point de vue pharmacologique. On peut cependant rappeler les actions inverses de l'hydrocortisone ou de la D. O. C. A., à doses élevées, sur le même organe quant aux variations de la teneur en ion K^+ (6), et se demander si de tels faits n'entreraient pas dans le cadre des antagonismes surréno-posthypophysaires (Baisset et Montastruc) (7), qui ne se limitent pas à des mécanismes rénaux, mais intéressent aussi le métabolisme cellulaire, comme le prouve sur un autre plan l'augmentation du potassium cellulaire chez l'animal surrénalectomisé (8). Les expérimentations de Friedman et coll. (9) n'aboutissent pas à ces conclusions, mais elles font appel à des techniques très différentes en utilisant l'organisme *in vivo*, matériel plus complexe et d'interprétation plus difficile que le nôtre.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) J. Decourt, E. Bernard-Weil, R. Guérin et M. T. Guérin, *C. R. Soc. Biol.*, 90, 1956, p. 1732.

(2) E. Bernard-Weil, *Ann. Endocrinol.*, 18, 1957, p. 445.

(3) A. Reinberg, *Ann. Endocrinol.*, 20, 1959, p. 304.

(4) A. Galli et J. Jeanmaire, *Ann. Biol. Clin.* (sous presse).

(5) F. Percheron, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2521.

(6) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 151.

(7) A. Baisset et P. Montastruc, *Path. Biol.*, 5, 1957, p. 623.

(8) H. E. Harrison et D. C. Darrow, *J. Clin. Invest.*, 17, 1938, p. 77.

(9) S. M. Friedman, F. A. Sreter, M. Nakashima et C. L. Friedman, *Amer. J. Physiol.*, 203, 1962, p. 702.

(*Clinique Endocrinologique de l'Hôpital de la Pitié et Laboratoire de Biochimie de l'Hôpital de la Pitié, 83, boulevard de l'Hôpital, Paris, 13e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'ioduration,* in vivo, *des diverses protéines thyroïdiennes. Chez le rat normal ou hypophysectomisé.* Note (*) de MM. **Yves-Alain Fontaine** et **François Lachiver**, présentée par M. Maurice Fontaine.

^{131}I fixé *in vivo* par la thyroïde du Rat normal se trouve présent dans diverses fractions protéiques (0-8 S, 12 S, 19 S, 27 S). En pour-cent, l'ioduration de la 27 S augmente avec le temps, celle de la 12 S passe par un maximum vers 2 h. Chez le Rat hypophysectomisé ces pourcentages restent constants entre 2 et 32 h après ^{131}I. La thyroxine est présente dans toutes ces fractions, mais en proportions variables.

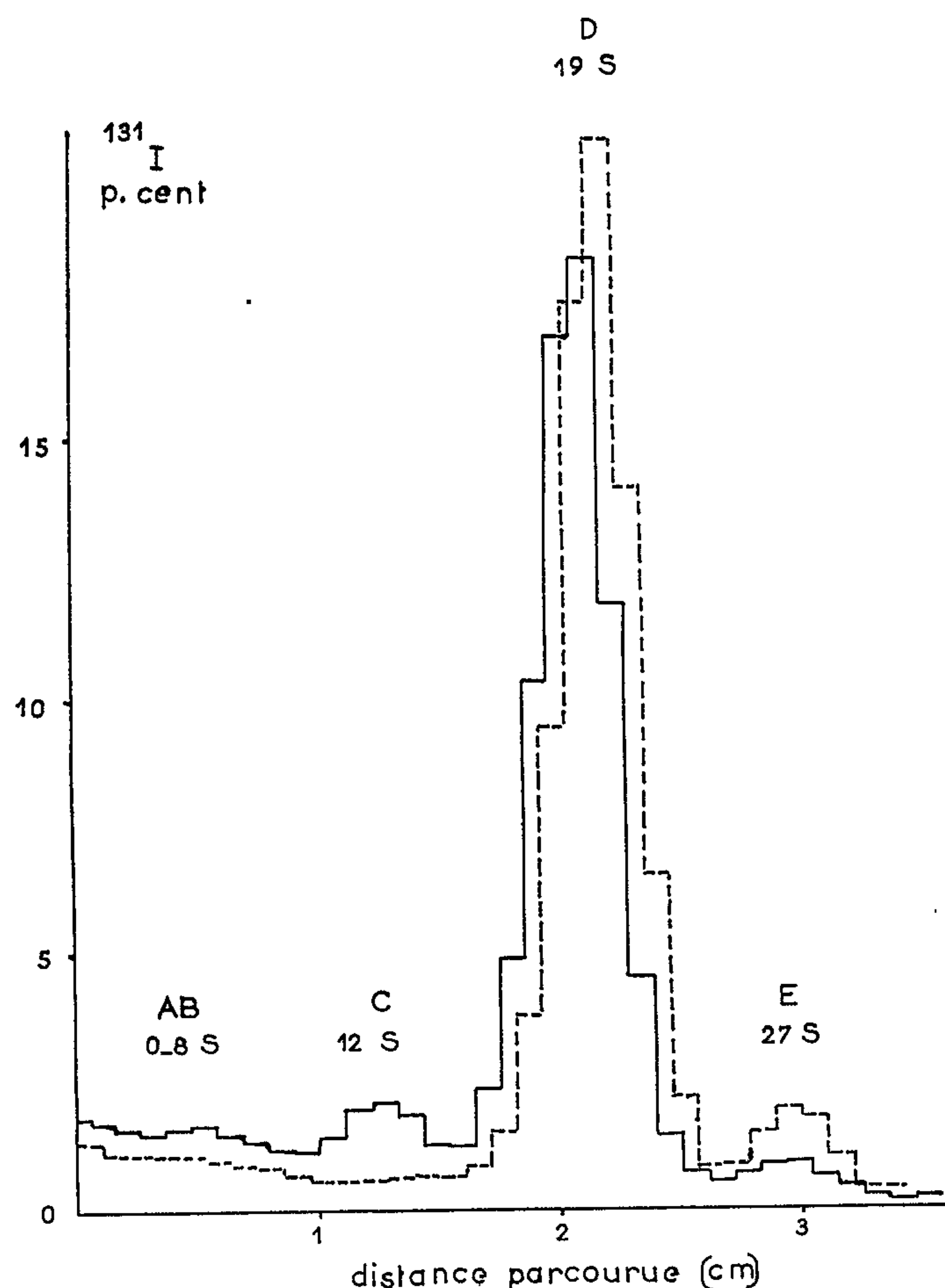
Il existe dans la thyroïde de divers Mammifères outre la thyroglobuline (TG) [1] proprement dite qui a un taux de sédimentation 19 S et contient 80 % de l'iode total thyroïdien [2], une autre protéine iodée plus lourde (27 S) [3]. Par ailleurs, des études cinétiques sur la biosynthèse de la TG, réalisées *in vitro* ont mis en évidence des protéines plus légères de taux de sédimentation 3-8 S et 12 S qui pourraient être des précurseurs de la TG [[4], [5]]. Ces fractions protéiques peuvent aussi s'ioder et la présence de MIT* a été vérifiée dans les fractions 3-8 S [5]; le renouvellement de l'iode y est très rapide [4]. Enfin le processus d'ioduration des différentes protéines thyroïdiennes d'une part, leur biosynthèse d'autre part, apparaissent indépendants dans ces conditions [6]. Cependant ces deux mécanismes sont probablement associés physiologiquement pour assurer le fonctionnement thyroïdien. Dans cette hypothèse, diverses protéines thyroïdiennes ne pourraient-elles, *in vivo*, intervenir dans la biosynthèse hormonale selon des modalités éventuellement variables avec l'état physiologique de l'animal, l'activité de la glande et l'espèce ? Nous présentons ici les résultats concernant l'ioduration *in vivo* des diverses protéines thyroïdiennes chez le Rat normal ou hypophysectomisé.

Méthodes. — Nous avons utilisé des rats de souche Wistar, de 200 g en moyenne. Les uns (I) étaient élevés à 24°C (régime U. A. R.); les autres (II) (provenant des Laboratoires Endopancrine) étaient gardés 8 jours à 30°C en même temps que des animaux hypophysectomisés dont ils constituaient les témoins (régime complet pour rats Sanders n° 802).

A des temps croissants après ^{131}I la répartition des protéines marquées est déterminée sur l'extrait thyroïdien (tampon Tris HCl, pH 7,4, 0,05 M en Tris et 0,1 M en NaCl) par ultracentrifugation dans un gradient de saccharose [7]. Pour chaque zone séparée nous déterminons la teneur en protéines [8] et les proportions des acides aminés marqués (chromatographie après précipitation trichloracétique et hydrolyse à la pronase).

Résultats. — 1. *Rats normaux.* — 2 h après ^{131}I on met nettement en évidence (*fig.* 1) l'existence de trois pics de radioactivité correspondant à

des taux de sédimentation respectifs d'environ 27, 19 et 12 S, et d'une large zone radioactive (iodure, peptides, petites protéines) correspondant à des molécules plus légères (0-8 S = fraction AB). La quasi-totalité de la radioactivité présente dans les fractions 27 S et 19 S est précipitable par l'acide trichloracétique; cette proportion est d'environ 82 % pour la



Ultracentrifugations (5,5 h, 38 050 t/mn, 5°C) dans un gradient de saccharose de deux extraits de thyroïdes de rats témoins (lot II) sacrifiés, soit 2 h (————), soit 32 h (- - - -) après l'injection de ^{131}I. Les deux extraits n'ont pas été ultracentrifugés simultanément. En ordonnée, le pourcentage de la radioactivité totale par fraction.

fraction 12 S et 45 % pour la fraction AB. Le pourcentage, dans chaque fraction, de la radioactivité précipitable totale présente dans le gradient sera appelé R affecté de l'indice correspondant.

30 mn après ^{131}I, R_{12S} est légèrement plus faible qu'à 2 h. De 4 à 96 h après ^{131}I nous constatons une augmentation progressive de R_{27S} qui passe de 3 à 10 % environ et une diminution de R_{12S} (*fig.* 1) qui semble donc passer par un maximum précoce. Quant à R_{AB} et R_{19S} aucune variation nette n'est observée.

Des différences quantitatives se manifestent entre les deux lots de rats étudiés [dont les fixations thyroïdiennes à 24 h sont du même ordre, environ 5 % de la dose (rats I) et 4 % (rats II)]. En particulier, une importance relative plus grande de la 12 S dans l'ioduration semble associée avec un pool de TG (19 S) faible (rats II : R_{12S} à 2 h = 8 à 9 % et 19 S = 15 à 20 µg/mg de glande; rats I : R_{12S} à 2 h = 4 à 5 % et 19 S = 40 à 53 µg/mg de glande). Des résultats obtenus chez le Lérot sont en accord avec cette observation [9].

Des données de l'étude chromatographique nous dégagerons les conclusions suivantes :

1° le rapport MIT*/DIT* diminue des fractions légères aux fractions lourdes; par exemple chez les rats (I) 20 h après ^{131}I, il passe de 0,4 (fraction 0-8 S) à 0,23 (fraction 27 S).

2° En fonction du temps le rapport MIT*/DIT* s'abaisse dans toutes les fractions (le pourcentage de DIT* restant sensiblement constant).

3° Dès que T_4^* est présente (à partir de 2 h après ^{131}I) on la trouve dans toutes les fractions où elle augmente régulièrement en fonction du temps, plus vite semble-t-il dans les fractions 19 S et 27 S. C'est la 19 S qui est la plus riche en T_4^* pour l'intervalle de temps étudié. Ainsi après 96 h chez les rats (I) la proportion de T_4^* est de 3,1, 7,5, 14 et 10 % respectivement dans les fractions correspondant aux taux de sédimentation 0-8 S, 12 S, 19 S et 27 S. T_3^* est aussi présente dans toutes les fractions, mais en faible proportion.

2. *Rats hypophysectomisés.* — 2, 8 et 32 h après ^{131}I les trois pics de radioactivité (12 S, 19 S, 27 S) sont présents, mais R reste dans chaque fraction sensiblement constant de 2 à 32 h (environ 5,5, 10, 80 et 4,5 % respectivement pour les fractions 0-8 S, 12 S, 19 S, 27 S). D'autre part, chez les animaux hypophysectomisés la quantité de protéine 19 S est environ trois fois plus grande que chez les témoins correspondants. Le rapport MIT*/DIT* comme chez les témoins diminue des fractions légères aux fractions lourdes. La T_4^* est présente dans toutes les fractions 32 h après ^{131}I mais en proportion très faible qui semble augmenter des fractions légères aux fractions lourdes (de 0,6 à 1,8 %).

Discussion. — La TG 19 S peut, *in vitro*, dans certaines conditions de température ou de pH [[5], [10]] se dissocier pour donner des molécules de taux de sédimentation 12 S et de même composition en acides aminés iodés [5]. Il ne semble pas qu'une telle dissociation puisse être favorisée par nos conditions expérimentales ni qu'elle puisse expliquer : 1° certaines des variations quantitatives observées en fonction du temps après ^{131}I, de l'état physiologique, de l'espèce [9]; 2° les différences de composition en acides aminés iodés radioactifs observées ici entre 19 S et 12 S. Une dissociation physiologique *in vivo* de la 19 S semble également improbable.

Sans éliminer entièrement la possibilité de tels phénomènes nous pensons cependant que nos résultats mettent en évidence l'iodination *in vivo* non seulement de la TG classique (19 S), mais aussi celle des protéines 12 S et 27 S ainsi que celle de molécules plus petites (0-8- S), et la possibilité d'une biosynthèse hormonale dans ces fractions. De plus, il existe chez le Rat normal une double hétérogénéité, en ce qui concerne l'iodination des protéines thyroïdiennes *in vivo*. D'une part, l'évolution de la radioactivité relative d'une fraction donnée en fonction du temps après ^{131}I est variable selon la fraction considérée et ceci suggère des taux de renouvellement différents pour l'iode lié à ces diverses protéines. D'autre part, il existe une hétérogénéité qualitative : le rapport MIT*/DIT* et le pourcentage de T_4^* sont différents selon la fraction considérée.

Chez le rat hypophysectomisé cette hétérogénéité qualitative subsiste. Par contre, les iodinations des diverses fractions en fonction du temps, dans l'intervalle étudié, apparaissent maintenant parallèles. Ce fait peut être mis en rapport avec le ralentissement global par l'hypophysectomie du renouvellement de l'iode dans la thyroïde, ralentissement qui se manifesterait au niveau de chaque entité protéique.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) MIT, monoiodotyrosine; DIT, diiodotyrosine; T_3, triiodothyronine; T_4, thyroxine; un astérisque signifie qu'il s'agit de molécules marquées à l'iode radioactif et ainsi mises en évidence; TG, thyroglobuline.

(2) J. Robbins et J. E. Rall, *Physiol. Rev.*, 40, 1960, p. 415.

(3) G. Salvatore, M. J. Cahnmann, M. Salvatore, G. Vecchio et J. Robbins, *Ann. Meeting Amer. Thyroïd Ass.*, n° 1, 1964.

(4) R. W. Seed et I. H. Goldberg, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, 1963, p. 275.

(5) S. Lissitzky, M. Roques, J. Torresani, Cl. Simon et S. Bouchilloux, *Biochem. Biophys. Res. Communications*, 16, 1964, p. 249.

(6) R. W. Seed et I. H. Goldberg, *Ann. Meeting Amer. Thyroïd Ass.*, n° 9, 1964.

(7) R. G. Martin et B. N. Ames, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1372.

(8) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(9) F. Lachiver et Y. A. Fontaine (en préparation).

(10) H. Edelhoch et J. E. Rall, *The thyroïd Gland*, Pitt Rivers R. et Trotter W. R., Ed. Butterworths, London, p. 113.

(*Laboratoire de Physiologie, Muséum d'Histoire naturelle, 7, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Ablation du ganglion frontal chez deux Coléoptères.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Roussel**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'ablation du ganglion frontal chez *Melolontha melolontha* L. stade III et chez la femelle adulte de *Carabus intricatus* L. provoque une réduction très nette de la prise de nourriture empêchant l'augmentation de poids des animaux.

Il a été montré chez les Lépidoptères ([1]) et chez les Orthoptères ([2]) que l'ablation du ganglion frontal produisait certains effets sur la croissance et le développement. Les résultats ci-dessous permettent d'entrevoir le rôle de ce ganglion chez les Coléoptères.

A. *Melolontha melolontha* L. — Douze larves du stade III de *M. melolontha*, capturées en octobre 1963 dans le foyer de Rouffach (Haut-Rhin) et maintenues en hibernation à l'extérieur, ont subi l'ablation du ganglion frontal à la fin de février 1964; il leur a été adjoint six témoins opérés à blanc et six témoins non opérés. A partir du 2 mars, des pesées eurent lieu tous les 10 jours et les animaux furent nourris à partir du 22 mars de rondelles de carottes. La mortalité chez les opérés évolua comme suit : 2 le 22 mars, 1 le 21 avril, 2 le 11 mai, 2 le 10 juin, 1 le 22 juin, 1 le 10 juillet, 3 le 20 juillet. Un témoin opéré à blanc mourut le 22 mars et un témoin non opéré le 20 juin.

En observant les résidus des portions de nourriture, il a été constaté que jusqu'au 21 avril les témoins opérés à blanc mangeaient moins que les témoins non opérés. Par la suite, ils ont mangé d'une manière identique. Les individus frontalectomisés sont moins actifs et mangent très peu; on a cependant pu mettre en évidence, dans certains cas, une légère mais nette prise de nourriture.

L'analyse statistique des courbes de poids, pratiquée entre J 40 et J 110, au moyen du test Z, nous permet de tirer les conclusions suivantes :

a. La courbe des témoins non opérés ne présente pas de différence significative avec la courbe des témoins opérés à blanc ($Z = 0{,}43$ et $Z\ 5\ \% = 0{,}56$).

b. La courbe des témoins non opérés et la courbe moyenne des témoins non opérés + témoins opérés (non figurée sur le graphique) présentent avec celle des individus frontalectomisés une différence hautement significative.

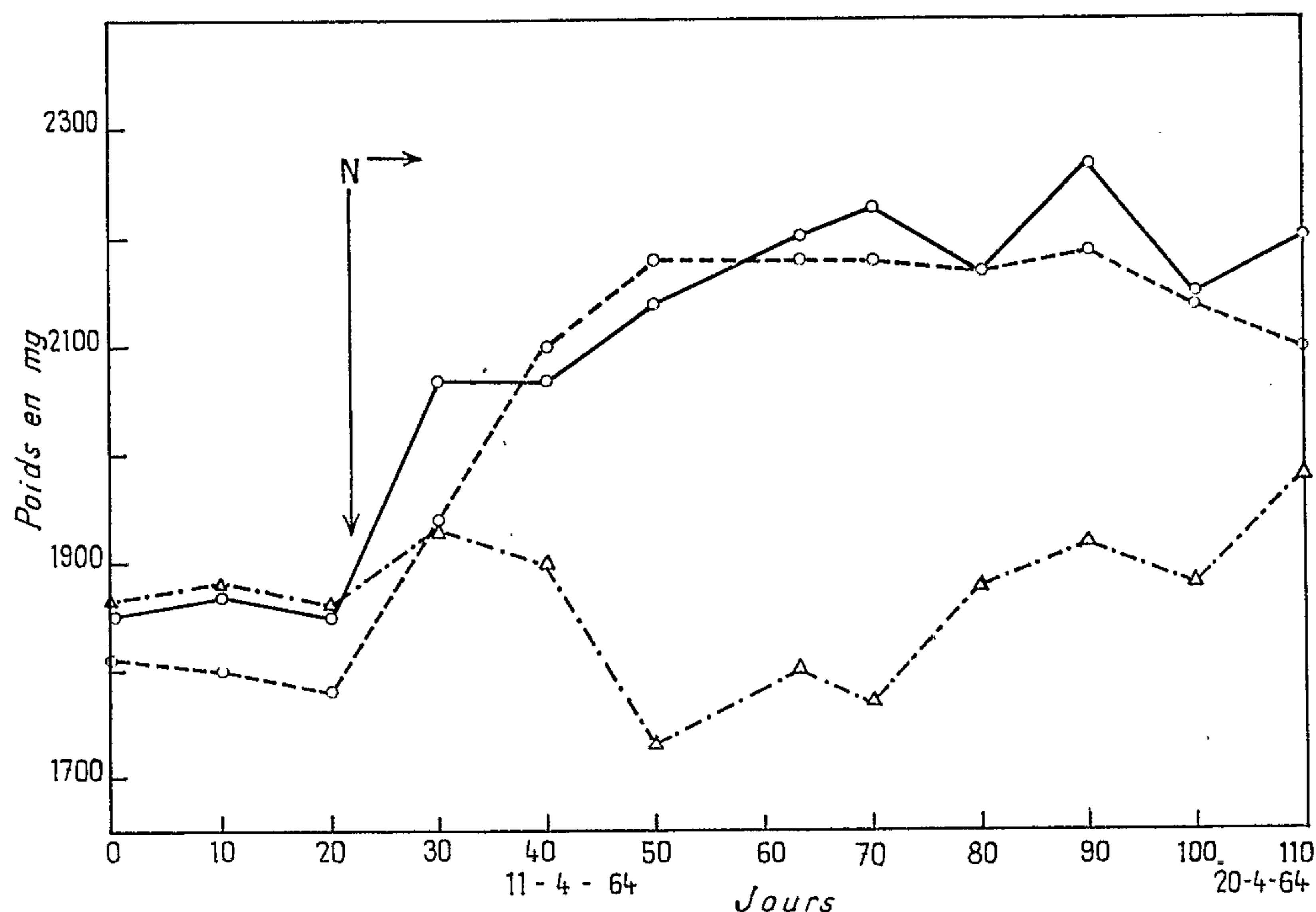
T. non-op./Frontalect. : $Z = 0{,}91$
T. non-op. + T. op./Frontalect. : $Z = 1{,}26$
($Z\ 1\ \% = 0{,}83$ et $Z\ 5\ \% = 0{,}56$).

L'ablation du ganglion frontal empêche donc l'augmentation de poids, la voie chirurgicale étant hors de cause.

La nymphose des témoins opérés et non opérés s'est effectuée entre le 10 et le 30 juillet, période à laquelle les derniers individus frontalectomisés

étaient en train de mourir. Néanmoins l'un d'entre eux a entrepris les préliminaires de la nymphose (immobilité, position caractéristique du corps et des pattes, etc.). Il n'a cependant pas réussi à muer. *A priori* donc, on ne peut pas affirmer que l'ablation du ganglion frontal entraîne chez *Melolontha* la suppression de la mue.

B. *Carabus intricatus* L. — L'ablation du ganglion frontal a été réalisée sur cinq femelles capturées au cours de l'hiver et maintenues en hibernation à l'extérieur jusqu'au jour de l'opération; cinq témoins leur ont été



Courbes de croissance pondérale de *Melolontha melolontha*, stade III : témoins non opérés (O—O—O), témoins opérés (● - - ● - -), animaux frontalectomisés (Δ---Δ), J O étant le jour de la première pesée et N le premier jour où l'on a donné de la nourriture.

comparés. La mortalité, ici assez rapide (opération le 17 mars; dernier opéré mort le 20 mai) ne nous a pas permis de tirer d'aussi bonnes conclusions que précédemment. Les pesées eurent lieu également tous les 10 jours à partir du 22 mars. Le 11 avril un mâle fut introduit dans la cage de chaque femelle tandis qu'on commençait à nourrir les animaux avec des escargots.

Comme chez les larves de Hannetons, les individus opérés sont moins vifs que les témoins. D'autre part on constate qu'à partir du 11 avril le poids des témoins croît alors que celui des opérés reste stationnaire.

Le dernière femelle opérée, morte le 20 mai, a été autopsiée. L'ovaire présentait des corps jaunes de dégénérescence et la longueur moyenne du plus grand ovocyte ne dépassait pas 1 mm.

Les résultats obtenus sur ces deux Coléoptères sont en accord avec ceux de Clarke et Langley sur l'Orthoptère *Locusta migratoria* ([2]), de Bounhiol et de Bounhiol et Cavallin sur le Lépidoptère *Bombyx mori* (3,1) en ce qui concerne l'action du ganglion frontal sur l'évolution pondérale des Insectes. L'action sur la mue et les gonades nécessite de nouvelles expériences.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) S. Cavallin et J. J. Bounhiol, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3092.

([2]) K. U. Clarke et P. A. Langley, *Nature*, 194, 1962, p. 160-162 et 198, 1963, p. 811-812.

([3]) J.-J. Bounhiol, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 773.

(*Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOLOGIE. — *Action sélective de la fréquence de l'hôte utilisable* (Acrolepia assectella *Zel.*) *sur* Diadromus pulchellus *Wsm.* (Hymenoptera Ichneumonidæ) : *la variabilité de la fécondité en fonction de l'intensité de la stimulation.* Note (*) de M. **Vincent Labeyrie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La fécondité des individus d'une espèce d'Insecte diffère même lorsque les conditions climatiques et alimentaires sont invariables. Les écarts proviennent fréquemment d'une hétérogénéité dans le nombre d'ovarioles [(1), (2)], phénomène souvent lié au poids des femelles (3). L'âge et l'état physiologique de la mère peuvent être à l'origine de ces variations [(4), (5), (6)].

Les réactions à un même stimulus de ponte peuvent aussi différer considérablement (7). Mais même lorsqu'un signal conditionne chez tous les individus, le déroulement de l'ovogenèse et l'émission, la production des œufs dépend de l'intensité de ce stimulus (8). L'importance des stimulations des récepteurs sensoriels conditionne considérablement la fonction ovarienne de *Diadromus pulchellus* Wsm. des phénomènes psychosomatiques provoquant une régulation de cette fonction suivant la fréquence des hôtes (*Acrolepia assectella* Zeller).

La valeur de la stimulation influe donc sur la multiplication de cet Hyménoptère, augmentant la dépendance de sa population par rapport à celle de l'hôte. Des variations dans les réactions ovariennes des différents individus de *Diadromus* aux stimulations provoquées par l'hôte dépendent non seulement l'effectif de la génération suivante, mais aussi sa caractérisation qualitative. Dans la mesure où la variabilité intraspécifique est l'expression invariable de l'hétérogénéité génétique de la population à un stimulus d'un type déterminé, elle est identique quelle que soit l'intensité du stimulus et, dans le cas étudié, la pression de sélection exercée par les hôtes doit être indépendante de leur fréquence.

Nous avons ainsi analysé la valeur du coefficient de variabilité en fonction de la fécondité totale moyenne, en présence de différents types de stimulation par l'hôte.

L'examen du graphique montre que le coefficient de variabilité n'est pas constant, mais d'autant plus élevé que la fécondité moyenne totale est plus faible.

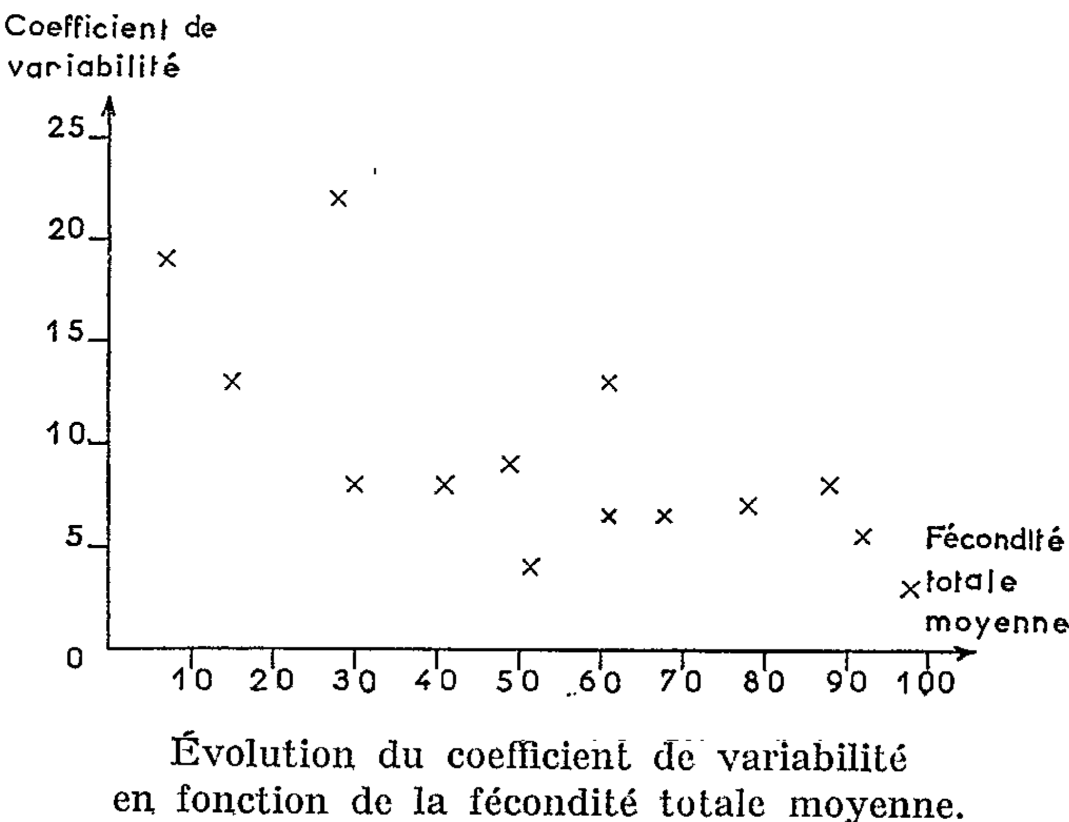
Ainsi, plus la stimulation des Diadromus *par les hôtes est forte, plus la ponte est importante et plus la réponse est homogène.*

Lorsque les hôtes sont nombreux, ils stimulent d'une façon considérable *toutes* les femelles, par contre lorsqu'ils sont rares, seule *une fraction* de la population de femelles subit une faible stimulation.

Valeurs des fécondités totales moyennes et de leurs coefficients de variabilité pour différents types de stimulation.

Type de stimulation.	Nombre d'observations.	Fécondité totale moyenne.	Coefficient de variabilité (%).
Cinq hôtes par jour	15	98	3
Hôtes inacessibles les 5 premiers jours	16	92	5,5
Pas d'hôtes les 5 premiers jours	18	88	8
Un hôte par jour	13	78	7
Pas d'hôtes les 10 premiers jours	17	68	6,5
Pas d'hôtes du 6e au 9e jour inclus	18	61	13
Cocons vides les 5 premiers jours	21	61	6,5
Hôtes inacessibles 2 jours sur 3	14	51,5	4
Cocons vides 2 jours sur 3	14	49	9
» vides 1er jour, rien le 2e, hôte le 3e jour	13	41	8
Leurres 2 jours sur 3	11	30	8
Hôte 1 jour sur 2	9	28	22
» » sur 3	17	15	13
» » sur 4	12	7	19

Mais les coefficients de variabilité sont : $a = 13\ \%$, $b = 6,5\ \%$. Le coefficient de variabilité de a est particulièrement élevé. Or l'étude anatomique montre que, le 6e jour, des différences individuelles existent dans l'état des ovaires des femelles stimulées par des hôtes depuis leur naissance. Les femelles les plus rapidement stimulées pendant les 5 premiers jours continuent à former de nombreux œufs qui sont résorbés pendant la



Évolution du coefficient de variabilité en fonction de la fécondité totale moyenne.

période de disparition des hôtes et sont ainsi celles dont la fécondité moyenne est la plus faible ([8]). Par contre, la présence de cocons vides pendant les 5 premiers jours stimule plus lentement la fonction ovarienne si bien que le lot est homogénéisé par la présence continue d'hôtes à partir du 6e jour ([8]).

Ce cas montre que, lorsqu'en présence d'nne distribution contagieuse d'une population d'hôtes, les *Diadromus* s'éloignent d'une population importante d'hôtes au moment où leur activité ovarienne est la plus intense, la pression de sélection s'exercera en faveur des femelles *les moins précocement stimulées*, c'est-à-dire celles dont la fécondité ultérieure est la plus importante.

L'action de la pression de sélection est alors opposée à celle révélée par l'examen de l'ensemble du tableau.

Ainsi, *la pression de sélection exercée par l'hôte ne dépend pas uniquement de la composition génétique de la population du parasite mais aussi de la fréquence de l'hôte. L'intensité d'un facteur peut donc modifier le sens dans lequel il exerce une influence sélective sur une population*, puisque la variabilité intraspécifique d'une fonction physiologique n'est pas une donnée constante.

Cette évolution du coefficient de variabilité en fonction de l'intensité de la stimulation semble impliquer que le seuil de réaction diffère suivant les femelles, provoquant une homogénéisation des résultats aux fortes stimulations.

La variabilité intraspécifique est donc d'autant plus élevée qu'on s'éloigne des conditions de stimulation optimales. L'hétérogénéité d'un caractère à l'intérieur d'une population n'a donc pas une valeur déterminée, mais varie suivant l'intensité du stimulus. Dans ces conditions, *la pression de sélection exercée par les hôtes dépend de leur fréquence, et dans l'ensemble est d'autant plus importante que les hôtes sont rares.* D'une façon générale, aux faibles densités de l'hôte, la sélection s'exercera, indépendamment de toute autre considération, en faveur des femelles de *Diadromus* dont le seuil de stimulation est le plus bas.

Cependant les coefficients de variabilité pour deux valeurs particulières de la fécondité moyenne méritent un examen plus précis.

L'augmentation considérable du coefficient de variabilité quand la fécondité moyenne passe de 30 à 28 œufs, provient du fait que, dans le premier cas la stimulation est bien plus importante et se traduit en fait par la formation en moyenne de 45 œufs, dont un 1/3 est résorbé faute d'hôtes permettant leur émission ([8]). Cette augmentation est donc conforme à l'ensemble des résultats.

Une fécondité moyenne de 61 œufs est obtenue dans deux cas : *a.* lorsque les hôtes sont supprimés du 6e au 9e jour inclus; *b.* lorsqu'il y a eu des cocons vides pendant les 5 premiers jours.

(*) Séance du 2 novembre 1964.
(1) M. GUILLAUMIN et C. PETIT, *Ann. Génétique*, 3, n° 1, 1961, p. 9-15.
(2) A. STRAMBI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2012.
(3) P. W. GEIER, *Aust. J. Zool.*, 11, 1963, p. 323-367.
(4) I. M. CAMPBELL, *Can. J. Genet. Cytol.*, 4, 1962, p. 272-288.
(5) J. DAVID, *Ann. Biol.*, 1, nos 3-4, 1962, p. 175-194.
(6) A. V. LIKVIENTOV, *Zool. Zh.*, 34, 1955, p. 1061-1065.
(7) V. LABEYRIE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 615.
(8) V. LABEYRIE, *Entomophaga*, Mem. 1, 1960, p. 1-193.

(Laboratoire de Biologie animale du Collège Scientifique Universitaire de Tours, Indre-et-Loire.)

TÉRATOGENÈSE. — *Production de malformations des membres chez le Lapin par administration d'un antimétabolite : l'azathioprine.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

L'azathioprine administrée pendant les phases actives de la morphogenèse détermine jusqu'à 50 % de malformations. La majorité intéresse les membres et le squelette, le système nerveux central paraît échapper à l'action tératogène de cet antimétabolite.

Presque toutes les malformations observées en clinique ont pu être reproduites expérimentalement. Toutefois, la réalisation d'anomalies des membres de type amélie ou phocomélie s'avère très difficile chez les Mammifères. Aussi nous paraît-il intéressant de rapporter les résultats que nous venons d'obtenir chez le Lapin avec un antimétabolite des purines, l'azathioprine.

Il s'agit d'anomalies graves qui rappellent de près les malformations des membres observées en clinique sous l'effet de la thalidomide et qui n'ont pas pu être produites chez l'animal au moyen de ce neuroleptique.

L'azathioprine ou imuran [6-(1-méthyl-4-nitro-5 imidazolyl)] thiopurine, synthétisée par Elion et coll., 1960-1961 [(1), (2)], est un antitumoral dont l'index chimiothérapeutique est supérieur à celui des autres thiopurines. De plus elle possède des propriétés inhibitrices sur la formation des anticorps [Nathan et coll., 1961 (3) et Hitchings et coll., 1963 (4)] et à ce titre a été préconisée dans le traitement des maladies autoimmunes et dans l'homogreffe du rein (Calne et coll., 1962) (5).

Action de l'azathioprine sur la gestation et le développement fœtal du lapin.

Doses (mg/kg).	Dates du traitement.	Pourcentage d'avortements.	Nombre moyen de fœtus par portée.	Pourcentage d'anomalies.
Témoin	-	10	9,8	0
5	6e au 14e jour	0	6	44
10	6e » 14e »	16	3,2	43
	8e » 14e »	0	8,1	57
15	8e » 10e »	0	6,3	52
10	14e à la fin	0	8,5	0

L'étude tératogène de cette substance a été faite dans le cadre de nos recherches sur l'action des antitumoraux que nous poursuivons depuis plusieurs années (Tuchmann-Duplessis et Mercier-Parot, 1959) (6).

L'azathioprine a été donnée par sonde gastrique en suspension dans une solution de gomme adragante.

Les doses quotidiennes ont été selon les lots de 5, 10 et 15 mg/kg.

Les traitements indiqués dans le tableau qui résume les résultats ont été faits pendant les périodes critiques de la morphogenèse. Seuls les animaux d'un lot furent traités à partir du 14e jour de la gestation.

Les lapins d'un poids moyen de 3 kg ont été maintenus à une température constante de 18°. Ils furent alimentés au moyen de biscuits du commerce supplémentés de verdure. Le résultat de l'accouplement a été vérifié par frottis vaginal. Les fœtus ont été examinés à la loupe binoculaire

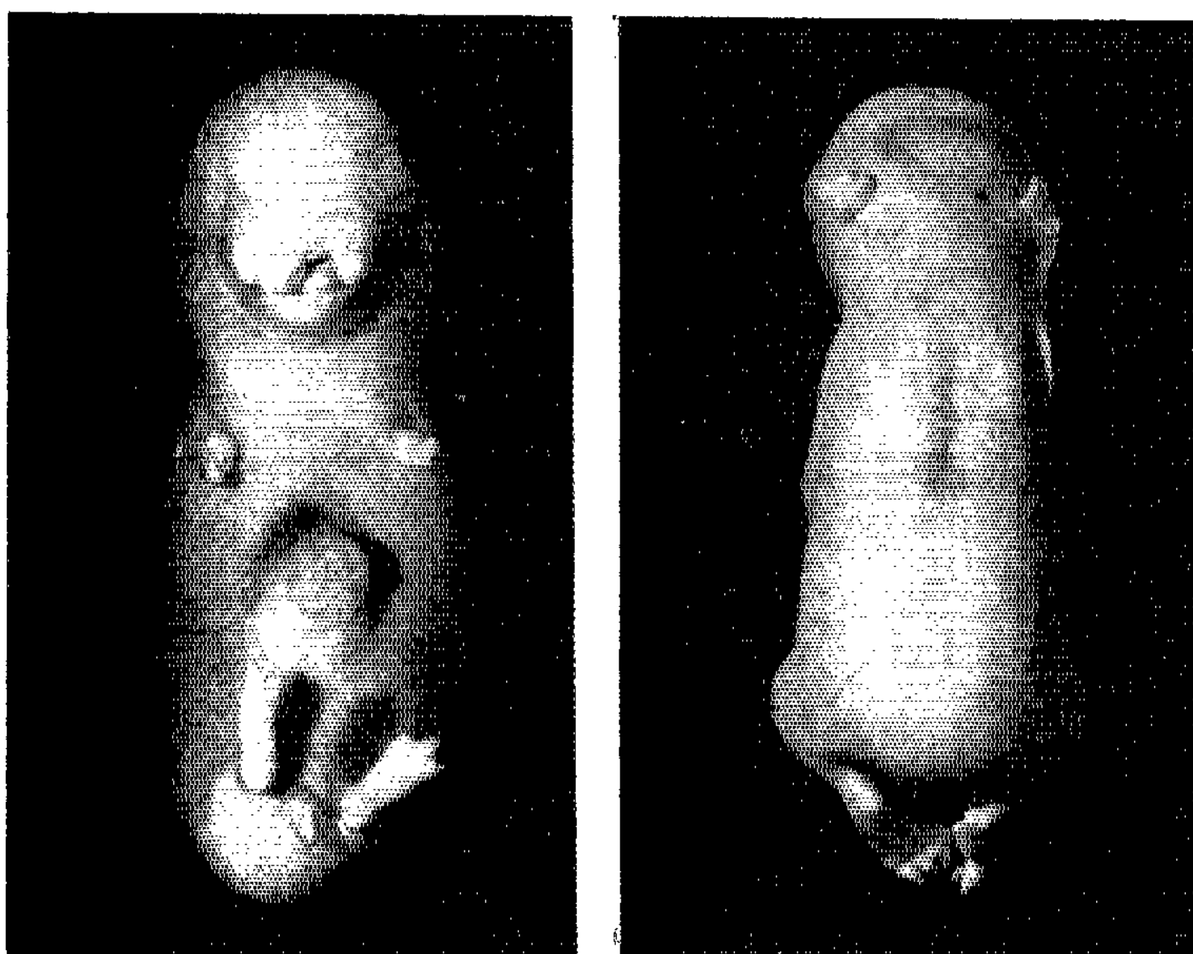


Fig. 1.

A gauche, malformations squelettiques chez un fœtus de lapin : bec-de-lièvre, membres supérieurs réduits à de courts moignons, raccourcissement et syndactylie des membres inférieurs.

A droite, malformations des membres postérieurs, raccourcissement et torsion, associées à une anourie.

à l'état frais et après fixation dans du formol à 10 % ou dans le liquide de Bouin.

L'azathioprine a été bien supportée par les femelles gestantes, mais même avec des doses faibles 5 mg/kg par exemple on note déjà une action nocive pour la progéniture.

Le nombre moyen des fœtus par portée diminue de 30 % et près de la moitié des survivants présentent des anomalies apparentes.

Avec des doses plus fortes de 10 et 15 mg/kg les résultats diffèrent relativement peu, on note dans certains lots davantage de résorptions fœtales mais le pourcentage des anomalies n'est que légèrement accru, il passe de 44 à 57 % au maximum.

Dans une deuxième série d'expériences, l'azathioprine a été administrée après les phases critiques de la morphogenèse. Dans ces condi-

tions la gestation évolue normalement. Le nombre moyen des fœtus par portée est sensiblement analogue à celui des témoins et tous les survivants sont normaux.

On constate donc, comme on pouvait le prévoir, que l'action de l'azathioprine diffère considérablement selon qu'elle est administrée pendant les phases critiques du développement embryonnaire ou après lorsque, les organes sont déjà formés.

Cette différence d'action suggère que l'activité tératogène n'est pas liée à un effet toxique mais dépend d'une propriété particulière de la molécule.

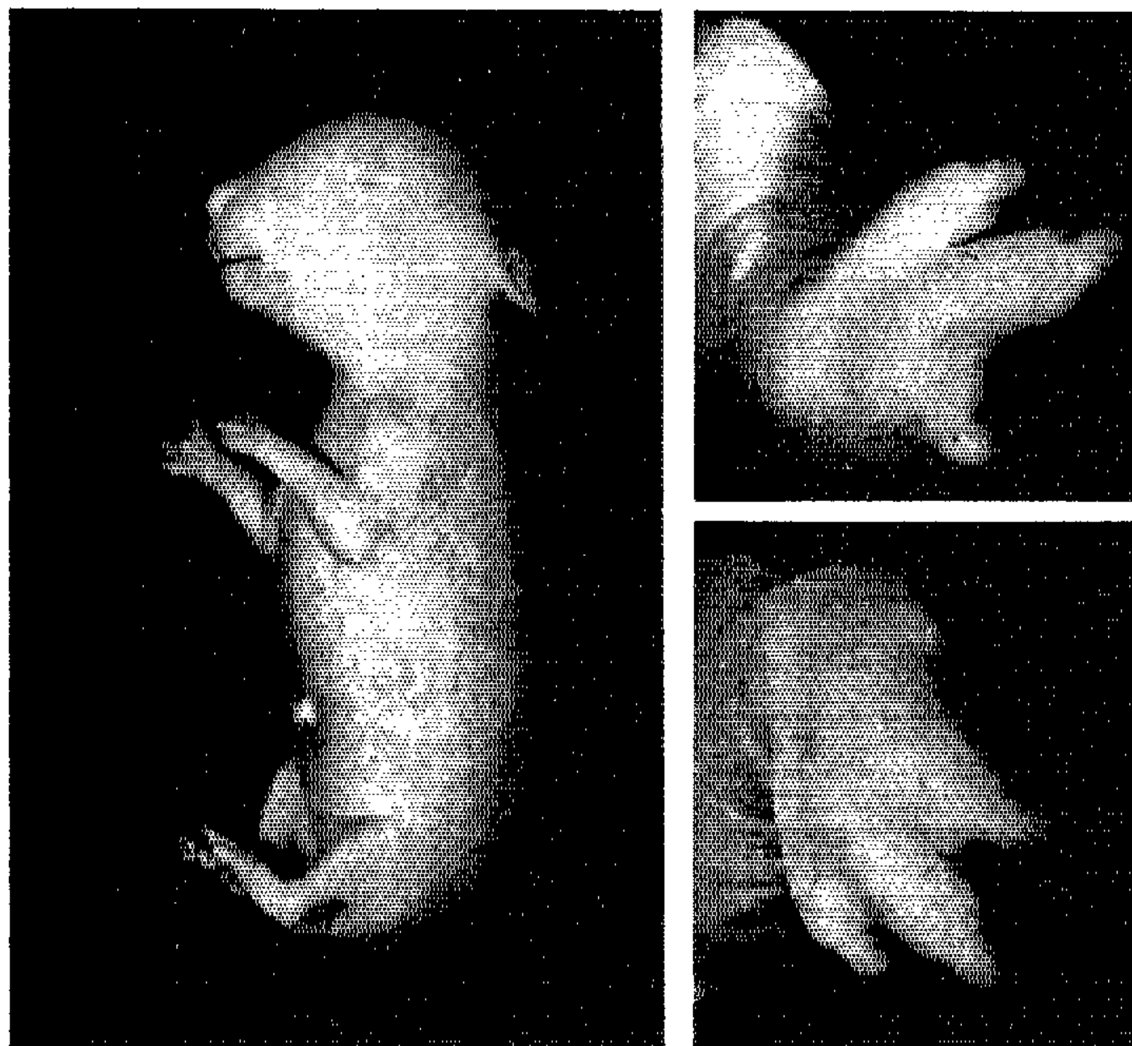


Fig. 2.

A gauche, syndactylie au niveau des membres supérieurs.
A droite, détail de l'anomalie des membres supérieurs : torsion et syndactylie.

On trouve là un nouvel exemple de l'indépendance des propriétés toxiques et tératogènes.

Les malformations obtenues avec l'azathioprine sont comme nous l'avons déjà signalé, assez exceptionnelles. Dans de nombreux cas il s'agit d'anomalies des membres de gravité variable. A côté de torsions, de raccourcissements, de pieds bots, de polydactylies et de syndactylies, on observe aussi des amélies et des phocomélies (*fig.* 1 et 2).

Les anomalies des membres sont tantôt isolées, tantôt associées à des becs-de-lièvre, des fentes du palais ou des raccourcissements de la queue pouvant aller jusqu'à l'anourie. De plus, on observe aussi des malformations oculaires, notamment des colobomes et des cataractes.

Il est intéressant de remarquer que le développement du système nerveux central n'a jamais été perturbé bien que le traitement ait été fait pendant les phases critiques de sa morphogenèse. Cette particularité confère probablement à l'azathioprine un intérêt embryologique supplémentaire. Cependant des investigations plus vastes seraient nécessaires pour déterminer s'il s'agit d'une action aussi élective sur le squelette que celle qui fut observée chez l'Homme sous l'influence de la thalidomide.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) G. B. ELION, S. CALLAHAN, S. BIEBER, G. H. HITCHINGS et R. W. RUNDLER, *Cancer Chemother. Rep.*, 14, 1961, p. 93.
(2) G. B. ELION, S. BIEBER et G. H. HITCHINGS, *Cancer Chemother. Rep.*, 8, 1960, p. 36.
(3) H. C. NATHAN, S. BIEBER, G. B. ELION et G. H. HITCHINGS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 107, 1961, p. 796.
(4) G. H. HITCHINGS et G. B. ELION, *Pharm. Reviews*, 15, 1963, p. 365.
(5) R. Y. CALNE, G. P. ALEXANDRE et J. E. MURRAY, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 99, 1962, p. 743.
(6) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Coll. Int. C. N. R. S.*, Montpellier, mai 1959.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine*
et *Clinique Baudelocque*, 45, *rue des Saints-Pères, Paris*, 6e.)

BIOPHYSIQUE. — *Détection d'ondes élastiques (ultrasonores) sur l'os occipital, induites par impulsions laser dans l'œil d'un lapin.* Note (*) de MM. **Léo Amar, Marc Bruma, Pierre Desvignes, Michel Leblanc, George Perdriel** et **Michel Velghe**, transmise par M. Léon Binet.

Dans une Note précédente ([1]), il a été montré que des ondes élastiques (ultrasonores) étaient induites dans un échantillon de vitré humain par des impulsions laser.

L'objet de cette Note est de montrer que ces ondes élastiques se propagent au-delà de l'œil et sont détectées au niveau de la boîte crânienne sur l'os occipital.

Le dispositif expérimental comporte :

— un lapin préparé suivant une technique mise au point par l'un de nous (*fig.* 1). Un transducteur piézoélectrique (disque de 8 mm de diamètre, 1/10 de millimètre d'épaisseur en titanate de baryum, type « Otecna X 9 ») est placé au contact de l'os occipital gauche d'un lapin, la tension apparaissant à ses bornes étant affichée sur l'une des traces d'un tube cathodique à double canon (Tektronix type 502);

— un laser à rubis (diamètre : 4 mm, longueur : 40 mm, construit par la C. S. F.) qui fonctionne en relaxé et fournit une gerbe d'impulsions, dont la durée individuelle est de l'ordre de 1 μs et la durée totale de l'ordre de 400 μs (*fig.* 2).

Une fraction d'environ 5 % de l'énergie du faisceau laser non focalisé est prélevée par l'intermédiaire d'une lame de verre, et illumine une photo-

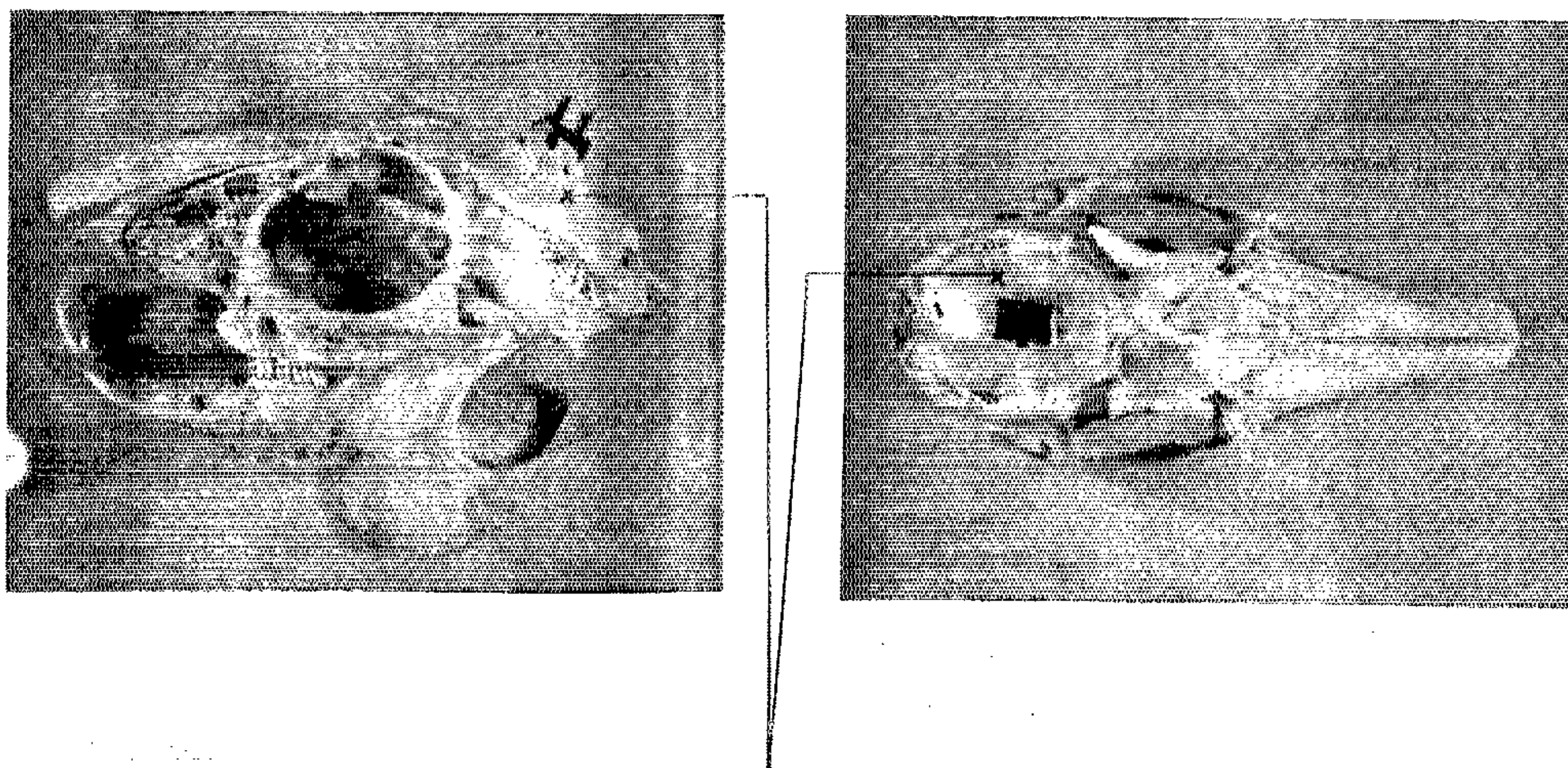
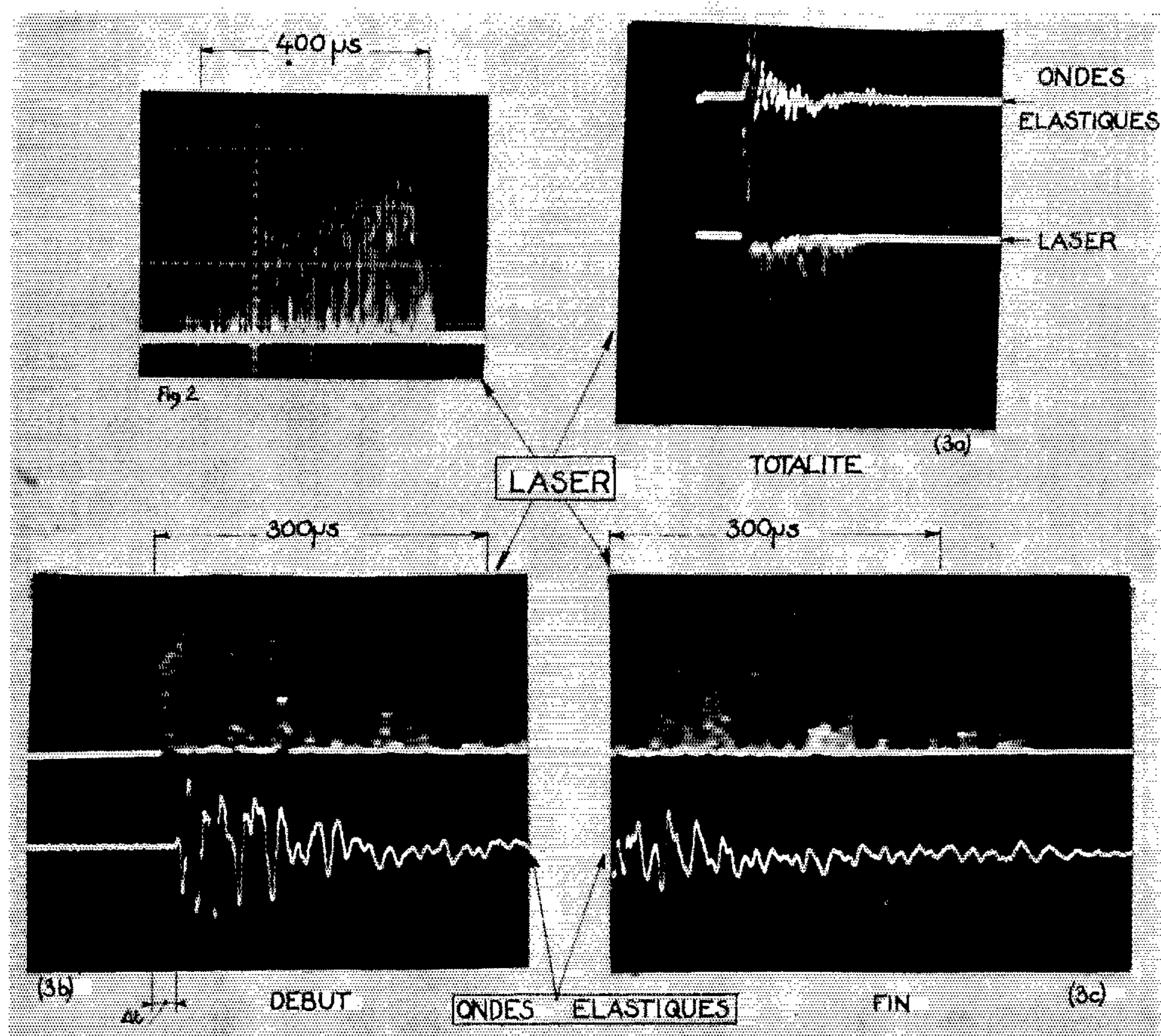


FIGURE 1. POSITION DU TRANSDUCTEUR PIEZOELECTRIQUE

diode au silicium (SD 100). La tension fournie par celle-ci est affichée sur la deuxième trace du même tube cathodique, tandis que la majeure partie de l'énergie du faisceau (50 mJ) était dirigée, dans une première série d'expériences vers la pupille gauche du lapin, et dans une deuxième série vers sa pupille droite. Le niveau énergétique était maintenu suffisamment bas pour que la réaction de l'animal soit insignifiante : un léger clignement de paupières. Après expérimentation (25 impulsions sur chacun des yeux),



on constate que le lapin conserve ses réflexes normaux à l'éblouissement par une lampe de 5 W : battement des paupières et contraction des pupilles, démontrant que les rétines sont demeurées en bon état, ce qui est confirmé par l'examen ophtalmoscopique.

Les oscillogrammes des figures 3*a*, 3*b* et 3*c* montrent l'allure des phénomènes observés et sont représentatives d'une série de 50 essais. L'oscillogramme de la figure 3*a* montre la totalité du phénomène, tandis que les figures 3*b* et 3*c* montrent respectivement son début et sa fin.

On constate :

1° L'apparition aux bornes du transducteur piézoélectrique d'un signal électrique provoqué par une onde élastique se propageant au travers de toute la boite crânienne jusqu'à l'os occipital, et induite dans l'œil du lapin par la gerbe d'impulsions laser.

2° Le début de l'onde élastique est retardé (Δt dans la figure 3*b*) par rapport au début de la gerbe d'impulsions laser, tandis qu'elle se prolonge après la fin de l'impulsion en s'atténuant. Le retard initial correspond au temps nécessaire à la propagation de l'onde élastique du globe oculaire au transducteur.

3° Ces phénomènes sont parfaitement reproductibles à la condition que le faisceau laser pénètre au travers de la pupille. Un léger décalage qui le dirigerait sur l'iris ou la sclérotique, atténuerait considérablement (rapport 1 sur 10) l'amplitude de la tension piézoélectrique.

4° L'amplitude de la tension piézoélectrique est sensiblement la même, qu'il s'agisse de l'irradiation de l'œil droit ou de l'œil gauche : environ 10 mV dans ces conditions expérimentales.

5° On n'observe aucune tension piézoélectrique si la même irradiation porte sur d'autres organes de la face, par exemple le cartilage du nez.

Conclusion. — Il a été démontré dans la Note précédente [1] qu'un faisceau laser induit dans le vitré l'apparition d'ondes élastiques (ultrasonores). L'allure des oscillogrammes de la Note citée ci-dessus et ceux de la figure 3 montre clairement qu'il ne s'agit pas d'ondes de choc, mais plutôt de trains d'ondes élastiques dans la gamme ultrasonore. Cette remarque est particulièrement évidente dans les oscillogrammes présentés ci-dessus où il apparaît une composante principale vers 40 000 Hz.

Les résultats expérimentaux signalés ci-dessus montrent que ces ondes élastiques se propagent bien au-delà du globe oculaire, mettant en vibration le cerveau, le liquide céphalorachidien et enfin la boîte crânienne. Nous poursuivons nos expériences dans le but de préciser le mécanisme de propagation des ondes élastiques.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) P. Desvignes, L. Amar, M. Bruma et M. Velghe, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1588.

(*Laboratoire Laser, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise, Laboratoire d'Électrorétinographie, C.P.E.M.P.N., Paris, et Hôpital Tenon, Paris.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Effet des anions minéraux sur la radiosensibilité de la Souris* [1]. Note (*) de MM. **André Cier**, **Jean-Claude Maigrot** et **Claude Nofre**, transmise par M. Henri Hermann.

L'effet radioprotecteur éventuel de 36 anions minéraux injectés par voie parentérale à la Souris a été étudié. A une dose moyenne de rayonnement γ (350 rad), les dérivés soufrés, arséniés et phosphorés, principalement ceux qui possèdent un degré d'oxydation faible, présentent une action favorable.

A la suite d'un travail récent [2] consacré à la recherche d'un effet radioprotecteur des cations métalliques chez la Souris, une étude similaire a été entreprise avec 36 anions minéraux.

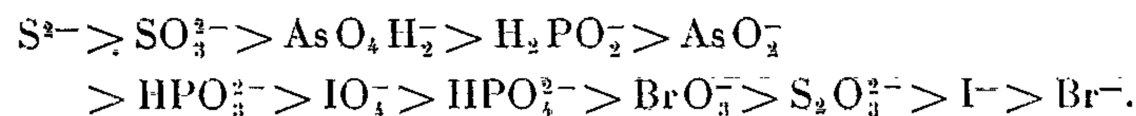
Chacun des produits essayés a été injecté, sous forme de sel de sodium, en solution aqueuse, au 5e de sa dose létale 50 % au 30e jour ($DL_{50/30}$) [3], par voie intrapéritonéale, à des Souris Swiss (mâles, pesant de 20 à 25 g); chaque anion a été administré 15 à 30 mn avant l'irradiation γ (^{60}Co), délivrée à la dose de 350 rad (débit de 11,7 rad/mn), correspondant à une dose létale voisine de 50 % au 30e jour.

La mortalité des animaux traités a été suivi quotidiennement pendant 30 jours, par rapport à celle d'animaux témoins irradiés simultanément et ayant reçu préalablement une injection de 0,50 ml de solution isotonique de chlorure de sodium.

Les résultats ont été interprétés par la différence des pourcentages de survie entre les animaux traités et témoins 30 jours après l'irradiation, et grâce aux méthodes d'analyse séquentielle proposées par Gart [4] et par Kimball et coll. [5]. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau I.

Ce tableau met en évidence le pouvoir radioprotecteur des composés soufrés réducteurs (S^{2-}, SO_3^{2-} et $S_2O_3^{2-}$); les dérivés arséniés et phosphorés sont également actifs et, à un moindre degré, les produits iodés et bromés.

D'après ces résultats préliminaires, il semble que les anions puissent se classer, dans l'ordre d'activité radioprotectrice décroissante, de la façon suivante :



$$S^{2-} > SO_3^{2-} > AsO_4H_2^- > H_2PO_2^- > AsO_2^- > HPO_3^{2-} > IO_4^- > HPO_4^{2-} > BrO_3^- > S_2O_3^{2-} > I^- > Br^-.$$

Il est intéressant de noter que l'efficacité de la plupart de ces composés peut être rattachée à leur caractère réducteur (S^{2-}, SO_3^{2-}, $H_2PO_2^-$, AsO_2^-, HPO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, I^- et Br^-). Le mécanisme de l'action radioprotectrice qu'assurent ces ions pourrait être, de ce fait, identique à celui des dérivés sulfurés organiques (amino-2 éthylisothiouronium, mercapto-2 éthylamine, mercapto-2 éthylguanidine, etc.) qui agissent vraisemblablement, lors de l'effet indirect des radiations ionisantes, par inhibition du radical libre hydroxyle [6].

TABLEAU I.

Effet radioprotecteur d'anions minéraux administrés au 1/5 de leur $DL_{50/30}$ avant irradiation γ (350 rad).

Composé. Anion.	Composé. Sel utilisé.	Dose injectée (en millimoles par kilogramme d'animal).	Différence de survie (*).	Essai séquentiel. $\Sigma(E_n - C_n)$ (**).	Essai séquentiel. $\Sigma Z(E_n)$ (***).
Sulfure	$Na_2S, 9H_2O$	0,044	**12**	**+ 4**	**+1,0569**
Sulfite	$Na_2SO_3, 7H_2O$	0,220	**16**	**+ 3**	**+1,3453**
Thiosulfate	$Na_2S_2O_3, 5H_2O$	4,032	**20**	**+ 2**	+0,2885
Sulfate neutre	Na_2SO_4	4,700	7	+ 1	**+1,0569**
Sulfate acide	$NaHSO_4, H_2O$	0,280	5	+ 1	0,0000
Persulfate	$Na_2S_2O_8$	0,380	0	— 1	+0,0003
Arsénite	$NaAsO_2$	0,002	**20**	**+ 4**	+0,1920
Arséniate	$NaH_2AsO_4, 7H_2O$	0,006	**50**	**+10**	+0,7687
Hypophosphite	NaH_2PO_2	3,600	**40**	**+ 8**	+0,1924
Phosphite	$Na_2HPO_3, 5H_2O$	1,900	**17**	**+ 5**	+0,5760
Phosphate	$Na_2HPO_4, 12H_2O$	0,240	7	**+10**	**+1,7303**
Iodure	NaI	1,160	**10**	**+ 2**	+0,5764
Iodate	$NaIO_3, 5H_2O$	0,060	0	— 2	—0,8188
Periodate	$NaIO_4$	0,054	**15**	0	**+1,1533**
Bromure	$NaBr, 2H_2O$	7,900	**11**	+ 1	+0,0050
Bromate	$NaBrO_3$	0,180	**20**	**+ 3**	+0,5764
Nitrite	$NaNO_2$	0,460	0	— 5	—0,5767
Nitrate	$NaNO_3$	7,000	0	**+ 7**	+0,5764
Tellurite	$Na_2TeO_3, 5H_2O$	0,005	0	0	+0,1921
Tellurate	$Na_2TeO_4, 2H_2O$	0,054	0	0	**+0,9610**
Séléniure	Na_2Se	0,006	0	— 1	+0,0003
Sélénite	$Na_2SeO_3, 5H_2O$	0,007	0	— 2	0,0000
Séléniate	Na_2SeO_4	0,010	0	0	+0,3846
Chlorure	$NaCl$	8,900	0	— 1	—0,3844
Chlorate	$NaClO_3$	1,120	7	+ 1	—0,0958
Perchlorate	$NaClO_4$	0,900	0	— 6	—0,5767
Fluorure	NaF	0,200	0	— 6	+0,8649
Hydroxyde	$NaOH$	0,200	5	0	+0,1920
Carbonate acide	$NaHCO_3$	7,857	0	— 6	—0,7690
Carbonate neutre	Na_2CO_3	0,220	0	+ 1	+0,3844
Cyanure	$NaCN$	0,020	0	— 3	—0,3844
Ferrocyanure	$Na_4Fe(CN)_6, 10H_2O$	2,087	0	0	0,0000
Chromate	Na_2CrO_4	0,040	0	0	—0,5762
Molybdate	$Na_2MoO_4, 2H_2O$	0,110	0	— 6	—0,7690
Borate	$Na_2B_4O_7, 7H_2O$	0,940	0	— 1	—0,9610
Perborate	$NaBO_3, 4H_2O$	0,700	0	— 5	—0,1923

L'effet radioprotecteur est jugé significatif (*valeurs en caractères gras*) lorsque :

(*) La différence de survie au 30e jour est supérieure ou égale à 10 %.

(**) La valeur de $\Sigma(E_n - C_n)$ est supérieure ou égale à + 2, d'après Kimball et coll. ([5]).

(***) Le paramètre $\Sigma Z(E_n)$ est supérieur ou égal à + 0,9542, selon Gart ([4]).

Toutefois, il convient de souligner que certains anions à propriétés oxydantes peuvent également présenter un pouvoir protecteur ($AsO_4H_2^-$,

IO_4^-, HPO_4^{2-}, BrO_3^-); il est possible que ce phénomène résulte de leur interaction avec l'électron hydraté (e_{aq}^-), espèce puissamment réductrice, engendrée également au cours des processus radiolytiques et qui réagit avec des anions minéraux divers, notamment avec les ions phosphate et bromate [(7), (8)].

L'électron hydraté réagit, par ailleurs, avec de nombreux dérivés organiques, et particulièrement avec les constituants des acides nucléiques (9); ceci pourrait expliquer qu'il a été observé dans certaines conditions expérimentales un effet oxygène « inverse », c'est-à-dire une action protectrice de l'oxygène moléculaire sur le substrat irradié, comme il l'a été démontré par exemple, avec les bactériophages [(10), (11), (12)] et avec le principe transformant [(13), (14)].

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) Ce travail a été subventionné par la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, Ministère des Armées, Paris. Les irradiations ont été réalisées au bloc d'irradiation γ du Centre lyonnais d'Applications atomiques de Dagneux (Ain).

(2) A. Cier, J. Tine et C. Nofre, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1596.
(3) C. Nofre, H. Dufour et A. Cier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 791.
(4) J. J. Gart, *Radiation Research*, 15, 1961, p. 616.
(5) A. Kimball, W. T. Burnett et D. G. Doherty, *Radiation Research*, 7, 1957, p. 1.
(6) Z. M. Bacq et P. Alexander, *Principes de Radiobiologie*, Masson, Paris, 1955, p. 388.
(7) J. K. Thomas, S. Gordon et E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1524.
(8) G. W. Swenson, E. F. Zwicker et L. J. Grossweiner, *Science*, 141, 1963, p. 1042.
(9) E. J. Hart, S. Gordon et J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1271.
(10) T. Alper, *Disc. Faraday Soc.*, 12, 1952, p. 234.
(11) T. Alper, *Brit. J. Radiol.*, 27, 1954, p. 50.
(12) C. S. Bachofer et M. A. Pottinger, *Science*, 119, 1954, p. 378.
(13) F. de Filippes et W. R. Guild, *Radiation Research*, 11, 1959, p. 38.
(14) H. Ephrussi-Taylor et R. Latarjet, *Biochim. Biophys. Acta*, 16, 1955, p. 183.

(Division de Chimie et Pharmacologie du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées et Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Lyon.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'incorporation* in vivo *du* ^{32}P *dans les phosphoprotéines du foie de Rat.* Note (*) de Mmes **Christiane Blat** et **Louise Harel**, présentée par M. Jean Roche.

L'étude cinétique de l'incorporation du phosphore dans les phosphoprotéines hépatiques du Rat montre un maximum d'incorporation 1 h 30 mn après l'injection de $HNa_2{}^{32}PO_4$. Ce maximum correspond à celui trouvé pour l'ATP et le phosphore minéral de la cellule, l'échange de phosphore entre ces trois composés est très rapide. Il en est de même pour les phosphoprotéines de chacune des structures cellulaires isolées, mis à part les noyaux. Dans les noyaux, la concentration en phosphoprotéines est grande, mais leur radioactivité spécifique est faible.

De nombreux auteurs [(1) à (4)] ont mis en évidence le renouvellement très rapide des phosphoprotéines (P-protéines) et sont en général d'accord pour leur attribuer un rôle important dans le métabolisme cellulaire. En particulier, on a montré la nature phosphoprotéique de certaines enzymes : la régulation de leurs activités enzymatiques se fait par phosphorylation ou déphosphorylation de la protéine. L'origine du phosphore (P) dans les P-protéines est discutée. Le phosphore vient-il du phosphore minéral, d'un intermédiaire inconnu de l'oxydation phosphorylante (5) ou de l'ATP [(6), (7)]?

Il nous a semblé intéressant d'étudier la cinétique de l'incorporation *in vivo* du ^{32}P dans les P-protéines totales et dans les différentes structures cellulaires isolées de foie de Rat, n'ayant pas trouvé dans la littérature de renseignements à ce sujet. Nous avons également suivi l'évolution de la radioactivité des P-protéines en fonction de celle de l'ATP et du phosphore minéral, afin d'essayer de mettre en évidence une interrelation entre ces trois composés.

Matériel et méthodes. — Les animaux utilisés sont des rats mâles Wistar de souche Commentry, groupés par lots homogènes de trois rats, mis à jeun 18 h avant le sacrifice. Ils reçoivent par injection intrapéritonéale 50 μCi de $HNa_2{}^{32}PO_4$ pour 100 g de poids.

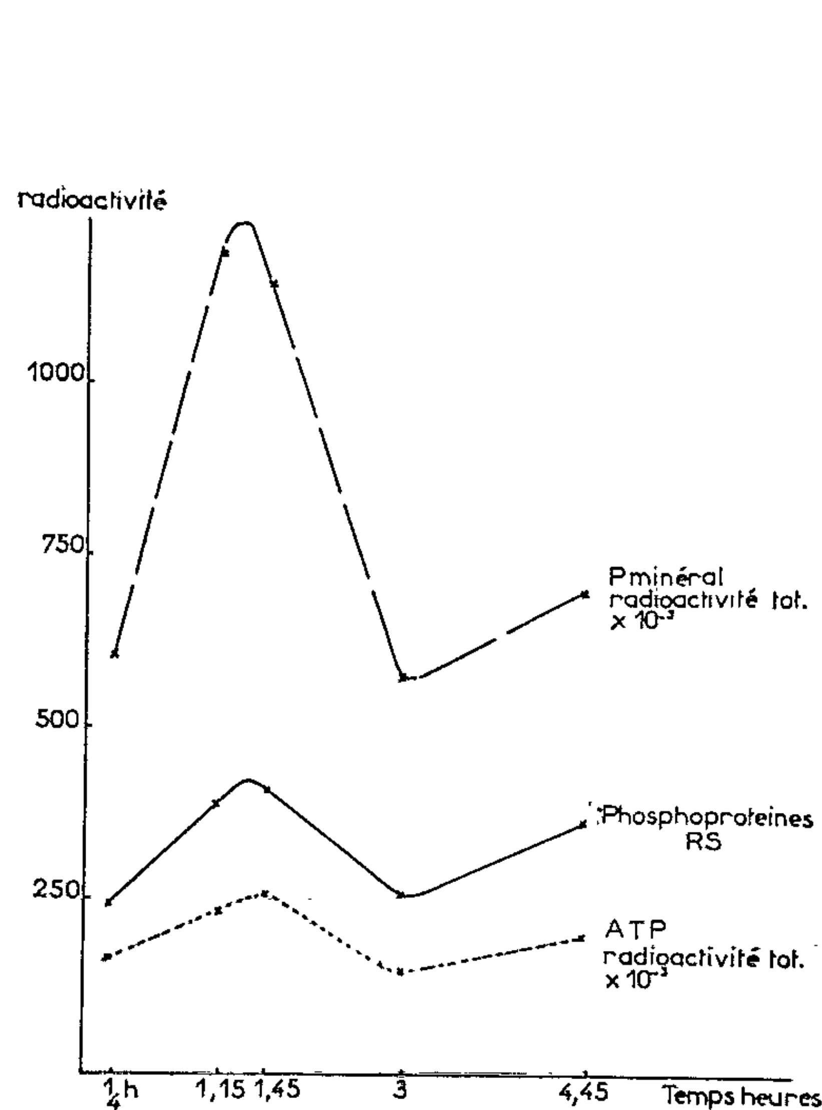
Préparation des suspensions tissulaires. — Les homogénats à 25 % sont préparés dans du saccharose 8,5 %. Les mitochondries, les microsomes et la phase cytoplasmique disperse sont obtenus à partir du même homogénat. Les mitochondries sont préparées selon la technique déjà publiée (8). Les microsomes sont obtenus par centrifugation du surnageant des mitochondries à 100 000 g pendant 90 mn. La phase cytoplasmique disperse est constituée du surnageant obtenu après centrifugation des microsomes. Les noyaux sont isolés selon la technique de J. Chauveau (9) en milieu saccharose 2,2 M additionné de $CaCl_2$ 5.10^{-5} M.

Dosage de la radioactivité spécifique des phosphoprotéines. — La technique utilisée est celle de Schmidt et Thannhauser adaptée à l'étude isotopique. Après hydrolyse alcaline et précipitation des protéines et de l'acide

désoxyribonucléique, le phosphore des protéines qui se trouve en totalité dans le surnageant est précipité par la technique de Delory. On détermine la radioactivité spécifique du phosphore des P-protéines sur ce précipité.

*Détermination de la radioactivité de l'*ATP *et du phosphore minéral de la cellule.* — La radioactivité du phosphore et de l'ATP est mesurée après leur séparation des autres constituants acidosolubles par ionophorèse sur papier ([10]).

RÉSULTATS. — 1. *Cinétique de l'incorporation du* ^{32}P *dans les phosphoprotéines totales* : Dans une première étape, nous avons suivi l'évolution de la radioactivité spécifique (R.S.) des P-protéines totales du foie en fonction du temps. Le tracé de la courbe (*fig.* 1) fait apparaître un maximum net de la R.S. des P-protéines aux alentours de 1 h 30 mn après l'injection de ^{32}P puis une chute importante, vers 3 h (point où la R.S. se trouve réduite de 43 % par rapport au maximum) suivi d'une remontée. Ce fait a été vérifié plusieurs fois.



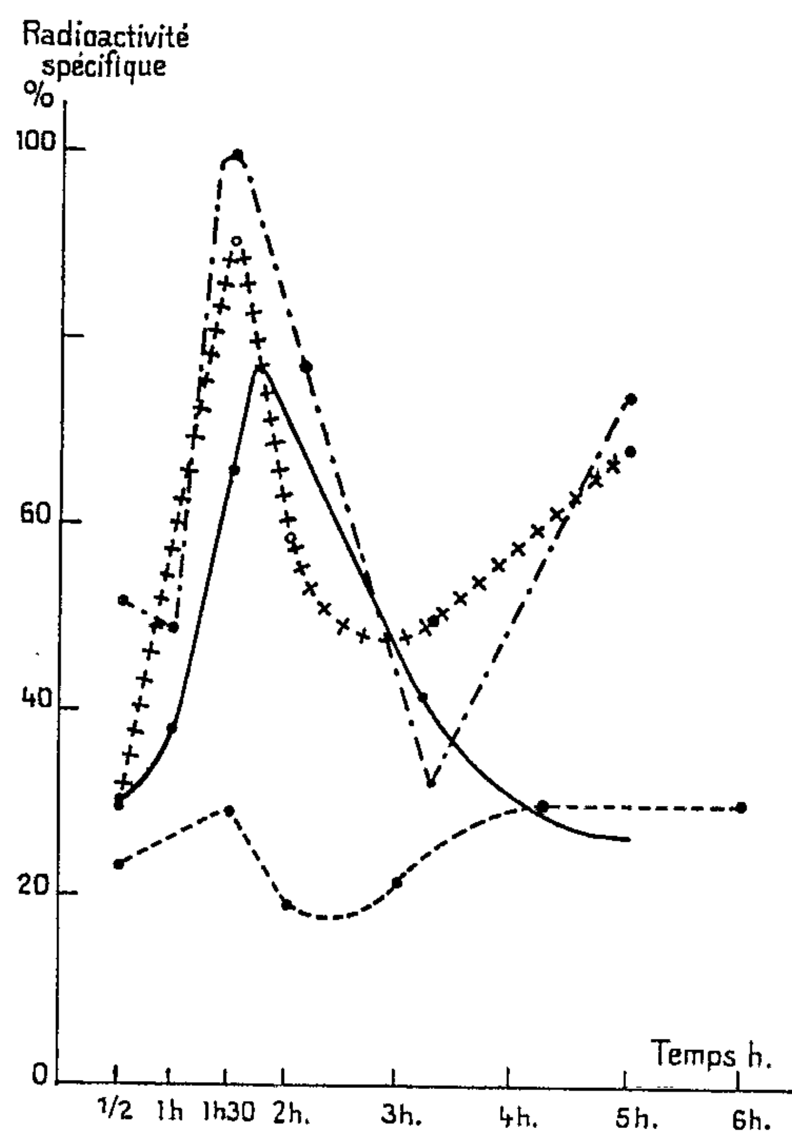


Fig. 1.

— — — — P minéral.
———— Phosphoprotéines.
- - - - - - - - - ATP.

Fig. 2.

—·—·—· Mitochondries.
———— Microsomes.
+ + + + Phase cytoplasmique disperse.
- - - - - - - Noyaux.

Pour déterminer l'origine du phosphore dans les P-protéines et pour essayer d'expliquer cette remontée de la R.S. des P-protéines après 3 h, nous avons étudié simultanément l'évolution de la radioactivité du phosphore minéral, de l'ATP et des P-protéines (*fig.* 1). Nous remarquons tout de suite la

similitude d'allure des trois courbes. Cette similitude nous permet d'expliquer la remontée après 3 h de la R.S. des P-protéines puisque nous voyons que les radioactivités du phosphore minéral et de l'ATP remontent également. Par contre, elle ne nous permet pas de trancher définitivement de l'origine du phosphore des P-protéines. Les radioactivités totales comme d'ailleurs les R.S. de ces trois composés évoluent parallèlement. L'échange de phosphore entre l'ATP et le phosphore minéral de la cellule est très rapide.

2. *Cinétique de l'incorporation du* ^{32}P *dans les phosphoprotéines des structures cellulaires isolées.* — De la même manière, nous avons déterminé la R.S. du phosphore des P-protéines des mitochondries, des microsomes, de la phase cytoplasmique disperse et des noyaux pour comparer leur vitesse de renouvellement.

L'évolution de l'incorporation du ^{32}P dans les P-protéines de ces structures est représentée dans la figure 2. Nous avons fait égale à 100 la R.S. maximale des P-protéines des mitochondries (1 h 30 mn après l'injection de ^{32}P). A ce temps, les P-protéines des trois structures : mitochondries, microsomes et phase cytoplasmique disperse ont des radioactivités spécifiques peu différentes. Comme dans le cas des P-protéines totales, le maximum à 1 h 30 mn est net pour ces trois structures. Mais alors que la radioactivité des P-protéines des microsomes diminue à partir de la deuxième heure, on retrouve pour celle des mitochondries et de la phase cytoplasmique disperse un minimum vers 3 h suivi d'une augmentation très nette.

D'une manière générale, la R.S. des P-protéines des noyaux est nettement plus faible que celle des autres structures. Mais si les P-protéines des noyaux ont une R.S. faible, par contre leur concentration est très élevée dans cette structure (15 fois plus que dans les mitochondries) (tableau I). Cette richesse en P-protéines des noyaux avait déjà été remarquée par Johnson et Albert ([3]). Cependant, leur préparation de noyaux n'étant pas exempte de contamination mitochondriale, la différence de teneur en P-protéines des deux structures n'était pas aussi accusée. Heald ([11]) trouve que les P-protéines du tissu cérébral sont aussi en grande partie concentrées dans les noyaux.

TABLEAU I.

Concentration en phosphoprotéines des structures cellulaires isolées.

	Mitochondries.	Phase cytoplasmique disperse.	Microsomes.	Noyaux.
$\frac{\mu g\ P\ \text{des phosphoprotéines}}{mg\ N\ \text{protéique}}$	0,5 ± 0,1 (*)	0,8 ± 0,05	1,3 ± 0,15	7 ± 0,9

(*) Déviation standard.

En conclusion, on doit remarquer la rapidité de l'incorporation du phosphore dans les P-protéines hépatiques puisqu'elle atteint son maximum

1 h 30 mn après l'injection de phosphate minéral radioactif. A ce moment, les P-protéines constituent les seuls composés acidoinsolubles de la cellule qui aient une radioactivité spécifique élevée. Ce maximum de 1 h 30 mn correspond d'ailleurs à celui trouvé pour l'ATP et le phosphore minéral, comme le montrent les courbes de l'évolution de la radioactivité des trois composés.

Les P-protéines des différentes structures cellulaires isolées ont également une radioactivité maximale 1 h 30 mn après l'injection de ^{32}P minéral, ce qui ne nous permet pas de décider de l'origine (phosphore minéral ou phosphore de l'ATP) du phosphore des P-protéines de ces structures. Au maximum de l'incorporation du ^{32}P, les P-protéines des mitochondries, des microsomes et de la phase cytoplasmique disperse ont des R.S. peu différentes. Seuls les noyaux se distinguent par une concentration élevée en P-protéines et une R.S. faible.

Si la régulation de certaines activités enzymatiques est liée à la phosphorylation de l'enzyme, il nous paraît très important de connaître l'origine du phosphore des P-protéines afin de savoir si cette régulation est dépendante de la concentration en ATP ou en phosphore minéral dans la cellule. C'est pourquoi nous avons entrepris des expériences menées *in vitro* sur les structures cellulaires isolées. Les résultats de ces expériences seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) M. Friedkin et A. L. Lehninger, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 775.
(2) J. N. Davidson, S. C. Frazer et W. C. Hutchison, *Biochem. J.*, 49, 1951, p. 311.
(3) R. M. Johnson et S. Albert, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 335.
(4) M. Ledig et P. Mandel, *Biochem. Biophys. Acta*, 90, 1964, p. 408.
(5) M. Ahmed et J. D. Judah, *Biochem. Biophys. Acta*, 71, 1963, p. 295.
(6) G. Burnett et E. P. Kennedy, *J. Biol. Chem.*, 211, 1954, p. 969.
(7) V. A. Engelhardt et N. P. Lisovskaya, *Biokhimiya*, 20, 1955, p. 225.
(8) L. Harel, A. Jacob et Y. Moulé, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 819.
(9) J. Chauveau, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1521.
(10) Technique publiée prochainement.
(11) P. J. Heald, *Biochem. J.*, 78, 1961, p. 510.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif, Seine.*)

MICROBIOLOGIE. — *Procédé d'isolement de mutants muqueux à partir d'*E. coli K 12. Note (*) de MM. **Jean-Claude Derieux, Jean Guillaume, Guy Martin, Francis Wattel** et M[lle] **Geneviève Lefranc**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

On obtient, par cultures répétées sous forme de sphéroplastes, une proportion importante de mutants synthétisant un polysaccharide.

Les sphéroplastes d'*E. coli*, induits au moyen du glycocolle ([1]) ou des acides aminés de la série D ([2]) peuvent être cultivés en profondeur, dans un milieu gélosé et repiqués en série d'une façon identique à celle que Lederberg ([3]) a décrite pour les sphéroplastes-pénicilline. Au cours de repiquages successifs de cultures de sphéroplastes, suivies de réversions vers la forme bactérienne, nous avons observé l'apparition de colonies présentant un caractère muqueux. Cette étude préliminaire porte sur le mode d'obtention de ce type de colonies, leurs propriétés générales et les modalités de leur sélection.

Techniques. — Souches bactériennes : *E. coli* K 12, divers mutants de cette souche, et *E. coli* 36 Burnet. Substances inductrices : pénicilline -(benzyl-pénicillinate de sodium), 1000 U/ml; glycocolle, 0,4 M et D; histidine, 0,15 M. Cultures de sphéroplastes : le milieu B. P. G. ([1]) gélosé à 1 %, contenant l'inducteur, du saccharose (10 %) et du sulfate de magnésium (0,2 %) est ensemencé en profondeur de façon à obtenir 2.10^8 bactéries/ml. Après incubation à 37°C, durant 3 à 4 jours, des colonies de sphéroplastes sont prélevées, broyées et ensemencées dans un même milieu. La réversion vers la forme bactérienne est réalisée par étalement à la surface d'un milieu 63 ([4]) glucosé, gélosé et incubé à 30°C. Préparation de la substance muqueuse : les suspensions dans l'eau des colonies muqueuses, comme les milieux de culture liquide sont centrifugés 15 mn à 20 000 g. La substance muqueuse est ensuite précipitée à 0°C par 3 volumes d'éthanol en présence d'acétate de sodium, puis dialysée contre l'eau. Les oses sont identifiés par chromatographie sur papier après hydrolyse chlorhydrique. Les croisements sont réalisés suivant la technique de Jacob et Wollman ([5]).

Résultats. — Obtention de bactéries synthétisant la substance muqueuse : par réversion vers la forme bactérienne des différents mutants de la souche K 12, on obtient, à mesure que le nombre de repiquages des sphéroplastes augmente, une proportion de plus en plus grande de colonies muqueuses (3 % après la 2e subculture, 80 % après la 11e). Celle-ci croît particulièrement avec le temps d'incubation des sphéroplastes (tableau I).

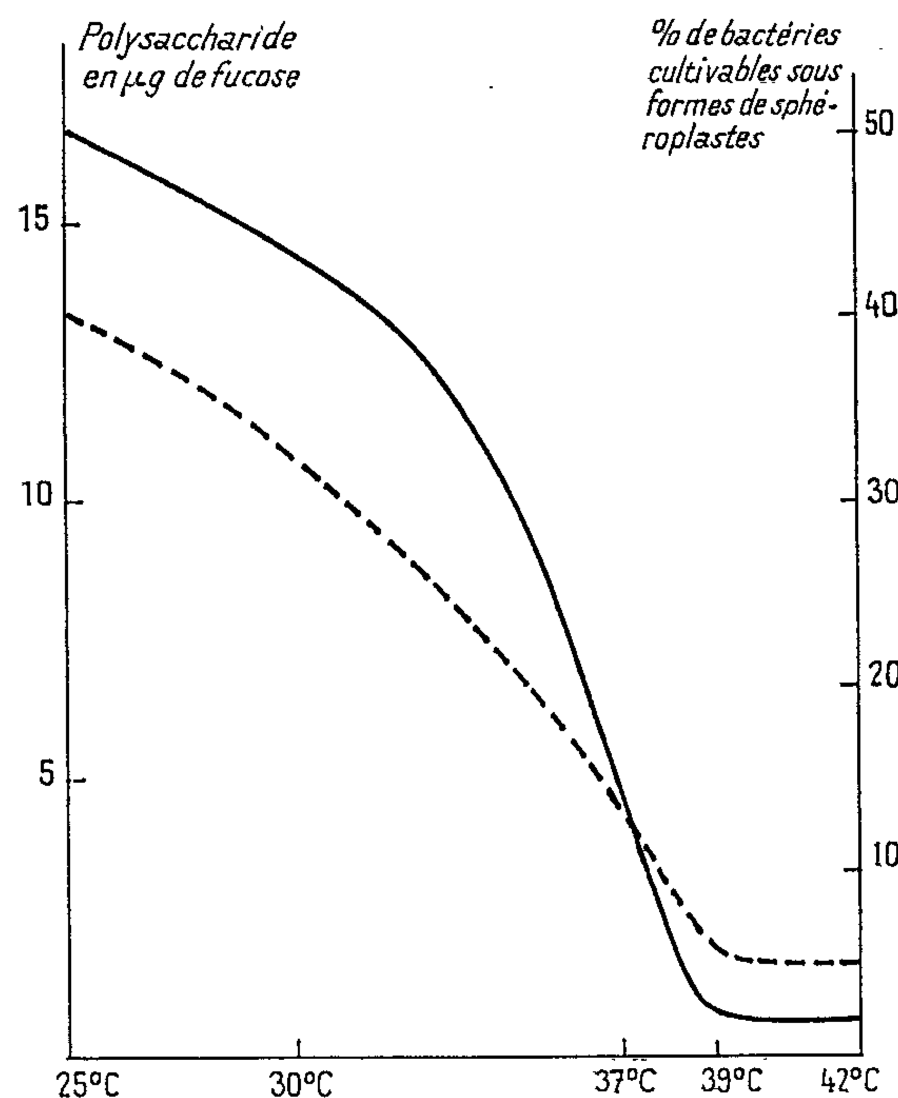
L'obtention de mutants muqueux à partir des souches W 222-1, B 34-1 et B 34-5 respectivement galacto-épimérase$^-$, galacto-transférase$^-$ et galacto-

kinase⁻, exige la présence de galactose. L'isolement, rapide par ce procédé, de colonies muqueuses à partir des divers mutants de la souche K 12 a pu être répété chez un grand nombre de souches d'*E. coli*. Par contre, avec *E. coli* 36 Burnet, l'obtention de ces colonies n'est pas systématique; l'apparition d'une colonie muqueuse est un phénomène fortuit.

TABLEAU I.

Temps d'incubation d'une subculture de sphéroplastes glycocolle (jours)	2	6	16
Pour-cent de colonies muqueuses après réversion	7	22	48

Caractères généraux des germes muqueux : il s'agit de mutants. En effet, la propriété de synthétiser la substance muqueuse peut être transmise d'une souche Hfr C muqueuse à une souche F^-. Cette substance est composée essentiellement d'un polysaccharide dont les constituants sont les suivants : glucose, galactose, fucose et un acide uronique non identifié. La plupart des mutants obtenus produisent le polysaccharide en milieu synthétique à température inférieure à 37°C (*fig.* 1).



En trait plein : courbe, en fonction de la température d'incubation, du taux des bactéries cultivables sous forme de sphéroplastes en milieu B. P. G. additionné de pénicilline.

En pointillés : courbe, en fonction de la température, de la synthèse du polysaccharide en milieu liquide MSB 1, durant un temps d'incubation tel que la culture contienne 10^8 cellules/ml. Souche MH 7.

En milieu complexe (B. P. G.) ou à 40°C, on n'observe plus aucune synthèse. Ces caractères correspondent à ceux décrits antérieurement [(6), (7), (8)] pour certains mutants muqueux d'*E. coli* isolés par action d'agents mutagènes.

Modalités de la sélection des mutants muqueux : l'importante proportion de mutants muqueux obtenue après culture sous forme de sphéroplastes n'est pas due au hasard, car celle des mutants Lac^- ou ayant perdu leur exigence pour la vitamine B_1 est restée constante. La sélection des mutants M a pu être réalisée à deux stades différents :

— Cellules capables de cultiver sous forme de sphéroplastes : leur proportion, faible chez la souche sauvage (5.10^{-3} à 10^{-8} à 37°C), varie cependant considérablement d'un clone à l'autre et avec la température d'incubation. Chez les souches muqueuses, la proportion est plus forte (0,5 à 10^{-5} à 37°C) et le nombre de colonies de sphères obtenu en fonction de la température est proportionnel à la quantité de polysaccharide formé (*fig.* 1). Il semblerait donc que la propriété de cultiver sous forme de sphéroplaste soit liée à la synthèse de polysaccharide. Cependant, les sphéroplastes dérivant de mutants muqueux obtenus par croisement présentent les mêmes propriétés culturales que ceux provenant de la souche sauvage.

— Résistance à l'agent inducteur : les expériences ont pu être seulement réalisées en milieu liquide. Dans ces conditions en présence d'inducteur, les mutants muqueux restent viables plus longtemps que les germes sauvages (tableau II).

TABLEAU II.

Temps de survie des cellules bactériennes en milieu 63 *privé d'azote, gélosé à* 0,2 % *additionné de saccharose* (10 %) *de sulfate de magnésium* (0,2 %) *et de l'agent inducteur* (*pénicilline*, 1 000 unités/ml *ou glycocolle*, 0,4 M).

Les résultats sont exprimés en nombre de bactéries survivantes.

	MH 7β (muqueux).				H fr C (sauvage).			
	25°C.		37°C.		25°C.		37°C.	
Temps d'incubation (h).	Pénicilline.	Glycocolle.	Pénicilline.	Glycocolle.	Pénicilline.	Glycocolle.	Pénicilline.	Glycocolle.
0.....	1.10^6	$9,2.10^5$	1.10^6	$8,6.10^5$	3.10^5	$3,4.10^5$	3.10^5	$3,2.10^5$
3.....	1.10^4	8.10^4	$<1.10^3$	1.10^4	$<1.10^3$	1.10^4	$<1.10^3$	$<1.10^3$
6.....	5.10^3	$4,5.10^4$	$<1,10^4$	$<1.10^3$	$<1.10^3$	$<1.10^3$	$<1.10^3$	$<1.10^3$

Il ne fait aucun doute qu'il y ait sélection de mutants muqueux au cours de la culture sous forme de sphéroplaste, mais nous n'avons pu prouver que la résistance à l'agent inducteur soit la cause directe de la synthèse du polysaccharide.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J. GUILLAUME, G. MARTIN et J. C. DERIEUX, *Ann. Inst. Pasteur Lille*, 10, 1958-1959, p. 159.

(2) J. GUILLAUME, J. C. DERIEUX et F. WATTEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3900.

(3) J. LEDERBERG et J. SAINT-CLAIR, *J. Bact.*, 75, 1958, p. 143.

(4) A. B. PARDEE, F. JACOB et J. MONOD, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 165.

(5) F. JACOB et E. L. WOLLMAN, *Sexuality and the Genetics of Bacteria*, Academic Press, New York, 1961.

(6) S. M. BEISER et B. D. DAVIS, *J. Bact.*, 74, 1957, p. 303.

(7) A. MARKOVITZ, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 239.

(8) R. V. SAPELLI et W. F. GOEBEL, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 265.

(Laboratoire de Chimie bactérienne de l'Institut Pasteur de Lille, 20, boul. Louis XIV, Lille.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 NOVEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de Constructions Civiles, vacante au Conservatoire National des Arts et Métiers.

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter deux candidats au poste de Membre nommé du Conseil des Observatoires Astronomiques, en remplacement de M. *Gustave Ribaud* décédé.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Comparaisons multiples en biologie. Quelques problèmes courants et perspectives nouvelles*, par Jean Th. Matsakis.

2° Bulletin de la Société chimique de France : *Centenaire de la création d'un enseignement de Chimie organique au Collège de France.*

3° Chromosoma : Laboratoire de Biologie de la Faculté de Médecine, Montpellier : *L'action de la vincaleucoblastine sur la mitose chez* Triturus Helveticus *Raz*, par Paul Sentein.

4° Centre National de la Recherche scientifique. Carte de la végétation de la France : *Bordeaux* (n° 56).

5° *Modifications de l'Échelle d'édition de la nouvelle carte de base de la France* (*substitution du* 25 000e *au* 20 000e) par L. Hurault in Acta Geographica.

6° Academiei Republicii populare Romîne : *Salinizarea secundara a solului*, par Al. Maianu.

7° Id. *Industria Rominiei* 1944-1964.

8° Académie des sciences d'U. R. S. S. Institut istorii estestvoznanija i tekhniki : *Voprosy istorii estestvoznanija i tekhniki* (*Documents relatifs à l'histoire de la science nationale* (*Russe*) *dans les Archives de Paris*, par A. T. Gregorian et A. P. Iouchkevitch.

DÉSIGNATIONS.

M. **Jacques Tréfouël** est désigné pour représenter l'Académie à la Conférence qui aura lieu, du 27 au 29 septembre 1965, à l'**Université de Glasgow** (Grande-Bretagne) en **Commemoration of Lord Lister** (1865-1965).

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Pierre Grassé**, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis à M. le **Ministre de l'Agriculture** :

« L'Académie des Sciences soucieuse de la conservation de la nature en France prie M. le Ministre de l'Agriculture, de faire cesser dans l'immédiat les massacres de Cervidés qui sont perpétrés depuis quelques semaines dans le Sud-Ouest et notamment dans le département des Landes. Il s'impose de protéger ces nobles et inoffensifs animaux, orgueil de nos forêts. »

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Un théorème sur les extensions simples d'anneau.*

Note (*) de M. **Guy Maury**, présentée par M. Gaston Julia.

A étant un anneau local régulier et θ un élément entier sur A, il est donné une condition suffisante portant sur le polynome caractéristique de θ sur A pour que $A[\theta]$ soit factoriel.

1. Préliminaires. — Soit A un sous-anneau d'un domaine d'intégrité B et soit θ un élément de B entier sur A. Si l'idéal $\mathfrak{i}$ des polynomes de $A[x]$ dont θ est racine est principal : $\mathfrak{i} = (\varphi(x))$, et si $\varphi(x)$ est unitaire nous dirons que $\varphi(x)$ est le polynome caractéristique de θ sur A et que θ est fortement entier sur A. Soit n le degré de $\varphi(x)$. Posons $A[\theta] = A^\star$.

Notons A^p le A-module libre admettant une base à p éléments. Pour simplifier supposons que p soit entier et soit $e_1, \ldots, e_p$ cette base. Soit $A^{\star p}$ le $A^\star$-module obtenu à partir de A^p par extension de l'anneau des scalaires. Soit $f : A^p \to A^q$ un homomorphisme de A-modules. Définissons $\bar{f} : A^{\star p} \to A^{\star q}$ par :

$$x \in A^{\star p}, \quad \bar{f}(x) = \bar{f}\left(\sum_1^p a_i^\star e_i\right) = \sum_1^p a_i^\star f(e_i).$$

Définissons $A^\star \operatorname{Im} f$ comme l'ensemble de toutes les sommes finies $\sum a_i^\star y_i$, $y_i \in \operatorname{Im} f$ et $a_i^\star \in A^\star$ et, de façon analogue, $A^\star \operatorname{Ker} f$. On peut énoncer les deux lemmes élémentaires suivants :

Lemme 1. — $\operatorname{Im}\bar{f} = A^\star \operatorname{Im} f$ et $\operatorname{Ker}\bar{f} = A^\star \operatorname{Ker} f$.

Démonstration. — L'égalité $\operatorname{Im}\bar{f} = A^\star \operatorname{Im} f$ et l'inclusion $A^\star \operatorname{Ker} f \subseteq \operatorname{Ker}\bar{f}$ sont faciles à établir. Montrons que $\operatorname{Ker}\bar{f} \supseteq A^\star \operatorname{Ker} f$. Soit $y = \sum_{i=1}^p a_i^\star e_i$ tel que

$$\bar{f}(y) = \sum_1^p a_i^\star f(e_i) = 0.$$

On a successivement

$$a_i^\star = \sum_{j=0}^{n-1} a_{ij}\theta^j \qquad \text{et} \qquad \bar{f}(y) = \sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=0}^{n-1} a_{ij}\theta^j\right) f(e_i) = 0,$$

donc

$$\sum_{j=0}^{n-1} \theta^j \left(\sum_{i=1}^p a_{ij} f(e_i)\right) = 0.$$

Posons

$$\lambda_j = \sum_{i=1}^{p} a_{ij} f(e_i).$$

Soit $u_1, \ldots, u_q$ une base de A^q, supposée finie. On a

$$\lambda_j = \sum_{k=1}^{q} \alpha_{kj} u_k \quad \text{et} \quad \sum_{j=0}^{n-1} \theta^j \left(\sum_{k=1}^{q} \alpha_{kj} u_k \right) = 0,$$

puis

$$\sum_{k=1}^{q} \left(\sum_{j=0}^{n-1} \alpha_{kj} \theta^j \right) u_k = 0,$$

d'où l'on tire

$$\sum_{j=0}^{n-1} \alpha_{kj} \theta^j = 0, \quad \forall k, \quad 1 \leq k \leq q, \qquad \text{puis} \quad \alpha_{kj} = 0, \quad \forall k, \forall j,$$

donc $\lambda_j = 0$, $\forall j$, $0 \leq j \leq n-1$. Or

$$\sum_i a_i^\star e_i = y = \sum_j \sum_i a_{ij} \theta^j e_i = \sum_j \theta^j \left(\sum_i a_{ij} e_i \right) \in A^\star \operatorname{Ker} f.$$

L'hypothèse p et q finis entiers n'a pas d'importance.

LEMME 2. — *Soit une résolution libre finie de* A-*modules*

$$(0) \to F_n \to F_{n-1} \to \ldots \to F_0 \to P \to (0),$$

on peut en déduire une résolution libre finie lorsque P *est un* $A^\star$-*module projectif :*

$$(0) \to A^\star F_n \to A^\star F_{n-1} \to \ldots \to A^\star F_0 \to P \to (0).$$

Démonstration. — Remarquons d'abord que si P est un $A^\star$-module projectif, c'est un sous-module d'un $A^\star$-module libre F. Montrons que F est un A-module libre : on a, en effet, $F = \sum_{i=1}^{p} A^\star e_i$, en supposant pour simplifier que F admet une base finie, mais la démonstration peut se faire dans le cas général. En tant qu'A-module F a le système de générateurs $\{e_i \theta^j\}$, $i = 1, \ldots, p$; $j = 0, \ldots, n-1$ et

$$\sum_i \sum_j a_{ij} e_i \theta^j = 0 \qquad \text{entraîne} \quad \sum_i \left(\sum_j a_{ij} \theta^j \right) e_i = 0,$$

donc

$$\sum_{j=0}^{n-1} a_{ij} \theta^j = 0, \qquad \text{donc} \quad a_{ij} = 0, \quad \forall i, \forall j, \quad 1 \leq i \leq p, \quad 0 \leq j \leq n-1.$$

—

Ceci étant, il suffit d'appliquer le lemme 1 un certain nombre de fois pour établir le lemme 2.

2. Les résultats :

Théorème 1. — *Si* A^* *est un domaine d'intégrité régulier, extension simple entière de* A *local régulier, alors* A^* *est factoriel.*

Démonstration. — Soit $\mathfrak{B} = A^* u \cap A^* v$, u et $v \in A^*$. Puisque A^* est noethérien, il suffit d'établir que $\mathfrak{B}$ est un idéal principal de A^*. Pour tout idéal maximal $\mathfrak{N}^*$ de A^* on a

$$A_{\mathfrak{N}^*}\mathfrak{B} = A_{\mathfrak{N}^*} u \cap A_{\mathfrak{N}^*} v.$$

$A_{\mathfrak{N}^*}$ est local régulier donc factoriel si l'on suppose A^* régulier, donc $\mathfrak{B} A_{\mathfrak{N}^*}$ est un idéal principal pour tout idéal maximal $\mathfrak{N}^*$ de A^*, donc $\mathfrak{B}$ est un A^*-module projectif [([1]), lemme 8, p. 86]. D'autre part, $\mathfrak{B}$ en tant qu'A-module admet une résolution libre finie puisque A est local régulier. D'après le lemme 2, il en est de même de $A^*\mathfrak{B} = \mathfrak{B}$ en tant qu'A^*-module. Il existe alors un A^*-module libre A^{*n} tel que $A^{*n} \oplus \mathfrak{B} = A^{*n+1}$ [([1]), lemme 6, p. 85] et comme A^* est intègre $\mathfrak{B}$ est principal [([1]), lemme 7, p. 85]. Ceci montre que A^* est factoriel.

Théorème 2. — *Soit* A^* *un domaine d'intégrité, extension simple entière de l'anneau local régulier* A *d'idéal maximal* $\mathfrak{m}$ *et soit* $\varphi(x)$ *le polynome caractéristique de* θ *sur* A. *Soit* $\bar{\varphi}(x) = \prod_{i=1}^{q} \bar{\varphi}_i^{\alpha_i}(x)$ *la décomposition de* $\varphi(x)$ *modulo* $\mathfrak{m}$ *dans* $A/\mathfrak{m}\,[x]$. *Soit* $\varphi_i(x)$ *un relèvement de* $\bar{\varphi}_i(x)$ *dans* $A[x]$ *de même degré que* $\bar{\varphi}_i(x)$, *alors une condition suffisante pour que* A^* *soit factoriel est que la condition* (C) *suivante soit réalisée :*

(C) : *pour tout* i *tel que* $\alpha_i \geq 2$, *le reste de la division de* $\varphi(x)$ *par* $\varphi_i(x)$ *n'est pas à coefficients tous dans* $\mathfrak{m}^2$.

Démonstration. — Si la condition (C) est réalisée d'après le théorème énoncé dans ([2]), A^* est régulier et, d'après le théorème 1, A^* est factoriel.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) P. Samuel, *Anneaux factoriels* (*Soc. Math. Sao-Paulo*, 1963).

([2]) G. Maury, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5024.

(49, *rue Duguesclin, Lyon*, 6e.)

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés des demi-groupes quasi-résidués. Équivalences du type* B. Note (*) posthume de M. **Roger Razakandisa**, rédigée par Mme **Marie-Louise Dubreil-Jacotin** et M. **Alain Bigard**, présentée par M. Jean Leray.

L'objet de cette Note est de rattacher la théorie des demi-groupes quasi-résidués à celle des demi-groupes résidués en plongeant tout demi-groupe quasi-résidué dans un demi-groupe résidué.

Rappelons que dans un groupoïde ordonné, on appelle quasi-résiduels de a par b les ensembles

$$\langle a.\cdot b\rangle = \{x;\, bx \leqq a\}, \qquad \langle a\cdot.b\rangle = \{x;\, xb \leqq a\}$$

et qu'un groupoïde ordonné est dit quasi-résidué [1] si quels que soient a et b, $\langle a\cdot.b\rangle$ et $\langle a.\cdot b\rangle$ ne sont pas vides.

D'autre part, on sait qu'une partie X du groupoïde est dite héréditaire si

$$a \in \mathrm{X} \quad \text{et} \quad b \leqq a \quad \text{entraînent} \quad b \in \mathrm{X}.$$

On notera $\overset{\leqq}{x}$ la section commençante de x.

1. Un théorème d'immersion. — *Dans un groupoïde quasi-résidué* G, *l'ensemble* $\mathfrak{C}$ *des parties héréditaires est un groupoïde ordonné en treillis complet et résidué. L'application* $x \to \overset{\leqq}{x}$ *est un isomorphisme de* G *dans* $\mathfrak{C}$ *et le quasi-résiduel de* x *par* y *coïncide avec le résiduel de* $\overset{\leqq}{x}$ *par* $\overset{\leqq}{y}$ *dans* $\mathfrak{C}$.

Nous conviendrons d'identifier G à son image dans $\mathfrak{C}$.

L'égalité $\langle x\cdot.y\rangle = \overset{\leqq}{x}\cdot.\overset{\leqq}{y}$ s'écrit alors $\langle x\cdot.y\rangle = x\cdot.y$.

Il existe une relation simple entre la résiduation dans $\mathfrak{C}$ et la quasi-résiduation dans G : si A et B appartiennent à $\mathfrak{C}$,

$$\mathrm{A}.\cdot\mathrm{B} = \bigcap_{y\in\mathrm{B}}\Big(\bigcup_{x\in\mathrm{A}}\langle x.\cdot y\rangle\Big).$$

Si G est un demi-groupe, on peut alors énoncer le résultat suivant :

Proposition. — *Les trois propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. G *est un demi-groupe;*

b. $\mathfrak{C}$ *est un demi-groupe;*

c. L'une des conditions

$$(a.\cdot b).\cdot c = a.\cdot bc, \qquad (a\cdot.b)\cdot.c = a\cdot.cb, \qquad (a\cdot.b).\cdot c = (a.\cdot c)\cdot.b$$

est satisfaite quels que soient les éléments a, b, c *de* G.

2. Application d'antifermeture de G dans $\mathfrak{G}$. — Soit f une application de G dans $\mathfrak{G}$. On peut la prolonger en une application φ de $\mathfrak{G}$ dans $\mathfrak{G}$ en posant

$$\varphi(X) = \bigcup_{x \in X} f(x),$$

f sera appelée application d'antifermeture si elle satisfait aux trois conditions suivantes :

1° $f(x) \subseteq \overset{\leqq}{x}, \quad \forall x \in G$;

2° $x \leqq y \Rightarrow f(x) \subseteq f(y)$;

3° $f \circ f = f$.

On pose $f_1 \leqq f_2$ si et seulement si $f_1(x) \leqq f_2(x)$ pour tout x.

On peut montrer facilement que φ est une antifermeture et qu'inversement, la restriction à G d'une antifermeture de $\mathfrak{G}$ est une application d'antifermeture de G dans $\mathfrak{G}$.

De plus, $f_1 \leqq f_2$ est équivalent à $\varphi_1 \leqq \varphi_2$.

3. Étude de la B-nomalité. — A tout élément S de $\mathfrak{G}$ on peut associer l'équivalence B_S ([2]) définie dans $\mathfrak{G}$ par

$$A \equiv B \quad (B_S) \quad \text{si} \quad A.\cdot S = B.\cdot S$$

et l'équivalence ${}_S B$ définie symétriquement.

A l'équivalence B_S correspond l'antifermeture $X \to S(X.\cdot S)$. On ne s'intéressera qu'aux équivalences B_s relatives à un élément s de G.

Dans G deux éléments a et b sont donc équivalents modulo B_s quand $\langle a.\cdot s \rangle = \langle b.\cdot s \rangle$ ou encore quand a et b ont la même image par l'application d'antifermeture $x \to s(x.\cdot s)$.

Définitions. — On dira que s est B-nomaloïde à droite (resp. à gauche) si $B_s = B_{ms}$ (resp. ${}_s B = {}_{sm} B$) quel que soit $m \in G$.

Un élément est dit B-*nomaloïde* s'il est B-nomaloïde à droite et à gauche. Un élément s est dit B-*nomal* s'il est B-nomaloïde et minimal dans sa classe modulo B_s.

Ces définitions sont plus fortes que celles utilisées par A. Bigard ([3]) et, dans le cas où G est résidué, elles sont également plus fortes que les définitions de J. Querré ([4]).

On peut avec ces définitions démontrer un théorème d'unicité sous la forme suivante :

Théorème 1. — *Si s et s' sont* B-*nomaloïdes à droite,* $B_s = B_{s'}$. *Si, de plus, t est* B-*nomaloïde à gauche,* ${}_t B = B_s$.

L'équivalence B-nomaloïde est caractérisée par des propriétés de *régularité* :

PROPOSITION. — s est B-nomaloïde à droite si et seulement si

$$A \equiv B \quad (B_s) \iff A.\cdot m = B.\cdot m \quad (B_s), \qquad \forall m \in F.$$

Elle est caractérisée également par *sa maximalité* :

THÉORÈME 2. — *s est* B-*nomaloïde si et seulement si* $_sB = B_s$ *est maximal parmi les équivalences du type* B.

COROLLAIRE 1. — *s est* B-*nomaloïde si et seulement si* $_sB = B_s$, *et*

$$s(y.\cdot s) \subseteq m(y.\cdot m),$$
$$(y\cdot .s)s \subseteq (y\cdot .m)m$$

quels que soient les éléments y et m de G.

COROLLAIRE 2. — *s est* B-*nomaloïde si et seulement si* $_sB = B_s$ *et tout multiple à droite (resp. à gauche) de s est multiple à droite (resp. à gauche) de tout élément de* G.

On peut démontrer également :

THÉORÈME 3. — *β est* B-*nomal si et seulement si* $_\beta B = B_\beta$ *et si*

$$m(\beta.\cdot m) = \beta \qquad \text{et} \qquad (\beta\cdot .m)\, m = \beta$$

quel que soit m élément de G.

L'équivalence F_β étant définie dans $\mathfrak{G}$ par

$$A \equiv B \quad (F_\beta) \iff \beta A = \beta B,$$

on a

THÉORÈME 4. — *Si β est* B-*nomal,* F_β *est régulière dans $\mathfrak{G}$ et sa restriction* F'_β *à* G *est telle que :* G/F' *est un groupe.*

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) L. FUCHS, *Acta Scient. Math. Szeged*, 25, 1964, p. 139-142.

(2) J. MOLINARO, *Thèse*, Paris, 1956; *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 319-356 et 40, 1961, p. 43-110.

(3) A. BIGARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3414.

(4) J. QUERRÉ, *Thèse Sc. Math.*, Paris, 1963.

(26, *rue Dufrenoy, Paris*, 16e.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Sous-groupes discrets des groupes de transformations affines admettant une trajectoire convexe.* Note (*) de M. **Jean-Louis Koszul**, présentée par M. Jean Leray.

On désigne par E un espace vectoriel réel de dimension finie et par Ω un ouvert de E contenant l'origine. Soit $G(\Omega)$ le groupe des transformations affines de E qui appliquent Ω sur Ω; c'est un sous-groupe fermé du groupe de toutes les transformations affines de E. On désignera par G un sous-groupe connexe de $G(\Omega)$ et l'on notera $\mathfrak{g}$ l'algèbre de Lie de G. Pour tout $x \in \mathfrak{g}$ et tout $t \in \mathbf{R}$, exp (tx) transforme un point $a \in E$ en

$$\exp(tx)\, a = a + tq(x) + tf(x)\, a + o(t),$$

où q est une application linéaire de $\mathfrak{g}$ dans E et où f est une représentation linéaire de $\mathfrak{g}$ dans E. On a $f(x)\, q(y) - f(y)\, q(x) = q([x, y])$ quels que soient $x, y \in \mathfrak{g}$. Le noyau de q est la sous-algèbre $\mathfrak{h}$ de $\mathfrak{g}$ constituée par les éléments de $\mathfrak{g}$ tangents au sous-groupe de stabilité de l'origine. Compte tenu de la connexité de G, pour qu'un point $a \in E$ soit invariant par G, il faut et il suffit que $f(x)\, a + q(x) = 0$ pour tout $x \in \mathfrak{g}$.

On supposera dans la suite que G opère transitivement dans Ω ou, ce qui revient au même, que l'application $q : \mathfrak{g} \to E$ est surjective. On supposera de plus que Ω est *convexe et ne contient pas de droite*. Dans ces conditions, il existe au plus un point de E qui soit invariant par G et pour qu'un point $a \in E$ soit invariant par G [ou par $G(\Omega)$], il faut et il suffit que Ω soit un cône de sommet a. On sait de plus que les hypothèses faites sur Ω entraînent l'existence d'une forme volume sur Ω invariante par la composante connexe neutre de $G(\Omega)$ [*cf.* ([1])]. Par suite, la trace de l'endomorphisme $f(x)$ est nulle lorsque $x \in \mathfrak{h}$ et il existe donc une forme linéaire α sur E telle que $\alpha(q(x)) = \operatorname{Tr} f(x)$ pour tout $x \in \mathfrak{g}$. On définit sur E une forme bilinéaire symétrique $\langle\, ,\, \rangle$ en posant $\langle q(x), a \rangle = \alpha(f(x)\, a)$ quels que soient $x \in \mathfrak{g}$ et $a \in E$. Cette forme vérifie l'identité

$$(1) \qquad \langle f(x)\, q(y), a \rangle - \langle f(y)\, q(x), a \rangle = \langle q(x), f(y)\, a \rangle - \langle q(y), f(x)\, a \rangle$$

quels que soient $x, y \in \mathfrak{g}$ et $a \in E$. On a démontré dans ([1]) que cette forme bilinéaire est définie positive. On notera e l'élément de E tel que $\langle e, a \rangle = \alpha(a)$ pour tout $a \in E$. Si $x \in \mathfrak{h}$, alors (1) montre que $\langle f(x)\, e, a \rangle = 0$ pour tout $a \in E$ et, par suite, $f(x)\, e = 0$. On définit donc un endomorphisme π de E en posant $\pi q(x) = f(x)\, e$ pour tout $x \in \mathfrak{g}$. Il résulte de (1) que π est un projecteur [*cf.* ([2])]. Pour que π soit l'identité, il faut et il suffit que G laisse invariant un point de E. En effet, si π est l'identité, $-e$ est invariant par G. Inversement, si $a \in E$ est un point invariant par G, alors $f(x)\, a + q(x) = 0$ pour tout $x \in \mathfrak{g}$; on a donc

$$\langle q(x), a \rangle = \alpha(f(x)\, a) = -\alpha(q(x)) = \langle q(x), e \rangle \qquad \text{pour tout } x \in \mathfrak{g},$$

ce qui signifie que $a = -e$ et que π est l'identité. D'une manière générale, le projecteur π a pour image le sous-espace de E engendré par le plus grand cône de sommet origine contenu dans Ω [*cf.* (2), (3)].

On notera dans la suite $C^p(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})$ l'espace des cochaînes de $\mathfrak{g}$ modulo $\mathfrak{h}$ à valeurs scalaires qui ont pour degré p; c'est l'espace des formes multilinéaires alternées de degré p sur $\mathfrak{g}$ qui, pour tout $x \in \mathfrak{h}$, sont annulées par le produit intérieur $i(x)$ et par l'endomorphisme $\theta(x) = d \circ i(x) + i(x) \circ d$, où d désigne l'opérateur différentiel du complexe des cochaînes de $\mathfrak{g}$. Si $n = \dim E = \dim \mathfrak{g}/\mathfrak{h}$, alors l'espace de classes de cohomologie $H^n(\mathfrak{g}, \mathfrak{h}; \mathbf{R})$ est $C^n(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})/dC^{n-1}(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})$.

Lemme. — *Si n étant la dimension de* E *on a* $H^n(\mathfrak{g}, \mathfrak{h}; \mathbf{R}) \neq (0)$, *alors* Ω *est un cône.*

Soit en effet t un élément de $\mathfrak{g}$ tel que $q(t) = e$. Pour tout $x \in \mathfrak{h}$, on a $q([x, t]) = f(x)\, q(t) - f(t)\, q(x) = f(x)\, e = 0$. Ceci montre que t appartient au normalisateur de $\mathfrak{h}$ dans $\mathfrak{g}$. Il en résulte que le produit intérieur $i(t)$ applique chaque espace $C^p(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})$ dans $C^{p-1}(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})$. Puisqu'il existe sur Ω un volume invariant par G, $C^n(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})$ contient un élément $\varphi \neq 0$ et $C^n(\mathfrak{g}, \mathfrak{h}) = \mathbf{R}\varphi$. On a $(d \circ i(t))\, \varphi = \theta(t)\varphi = \lambda\varphi$, où λ est la trace de l'endomorphisme de $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ déduit de $\operatorname{ad}(t)$ par passage au quotient. Or, $q \circ \operatorname{ad}(t) = f(t) \circ q - \pi \circ q$; par conséquent, $\lambda = \operatorname{Tr}(f(t) - \pi)$. La relation (1) montre, d'autre part, que si $f(t)'$ désigne l'endomorphisme de E adjoint de $f(t)$ par rapport à la forme bilinéaire $\langle\ ,\ \rangle$, on a $f(t) + f(t)' = \pi + 1$. On en déduit que $2 \operatorname{Tr} f(t) = \operatorname{Tr} \pi + n$, ce qui donne $\lambda = 1/2\, (\operatorname{Tr} \pi - n)$. Si $H^n(\mathfrak{g}, \mathfrak{h}; \mathbf{R}) \neq (0)$, alors φ n'appartient pas à $dC^{n-1}(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})$. Puisque $i(t)\, \varphi \in C^{n-1}(\mathfrak{g}, \mathfrak{h})$ on a donc $\lambda = 0$. Le projecteur π dont la trace est n est donc l'identité et l'on a vu que cela signifiait que Ω était un cône.

Théorème. — *Soient* Ω *un ouvert convexe ne contenant pas de droite dans un espace vectoriel réel* E *et* G (Ω) *le groupe des transformations affines de* E *qui appliquent* Ω *sur* Ω. *Si* $G(\Omega)$ *contient un sous-groupe connexe unimodulaire qui opère transitivement dans* Ω, *alors il existe un point de* E *qui est invariant par* $G(\Omega)$ *et* Ω *est un cône.*

On peut supposer que Ω contient l'origine de E. Soit G un sous-groupe connexe de $G(\Omega)$ transitif dans Ω et soit $\mathfrak{g}$ son algèbre de Lie. Soit $\mathfrak{h}$ la sous-algèbre de $\mathfrak{g}$ constituée par les éléments de $\mathfrak{g}$ tangents au stabilisateur de l'origine. En partant de la forme bilinéaire symétrique définie positive sur E qui a été utilisée plus haut, on construit facilement une forme bilinéaire symétrique L, définie positive sur $\mathfrak{g}$ et telle que

$$L([x, y], z) + L(y, [x, z]) = 0$$

quels que soient $x \in \mathfrak{h}$ et $y, z \in \mathfrak{g}$. Il en résulte que $\mathfrak{h}$ est réductive dans $\mathfrak{g}$. Si G est unimodulaire, ceci entraîne que, pour $n = \dim E$, $H^n(\mathfrak{g}, \mathfrak{h}; \mathbf{R}) \neq 0$. La démonstration s'achève en appliquant le lemme.

COROLLAIRE. — *Si* $G(\Omega)$ *est transitif dans* Ω *et contient un sous-groupe discret* Γ *tel que* $\Gamma\backslash\Omega$ *soit compact, alors il existe un point de* E *qui est invariant par* $G(\Omega)$ *et* Ω *est un cône.*

Soit en effet K un compact de Ω tel que $\Gamma K = \Omega$. Puisque l'application f de $G(\Omega)$ sur Ω qui associe à tout élément $s \in G(\Omega)$ l'image par s de l'origine de E est ouverte, il existe un compact $K' \subset G(\Omega)$ tel que $f(K') = K$ et $f(\Gamma K') = \Omega$. D'autre part, le stabilisateur B de l'origine dans $G(\Omega)$ laisse stable $\Omega \cap (-\Omega)$ qui est un ouvert borné de E. Il en résulte que B est un sous-groupe compact de $G(\Omega)$. Puisque $f(\Gamma K') = \Omega$, on a $G(\Omega) = \Gamma K' B$, ce qui prouve que $\Gamma\backslash G(\Omega)$ est compact. Le sous-groupe Γ étant un sous-groupe discret G de(Ω), ceci entraîne que la composante connexe neutre de $G(\Omega)$ est unimodulaire; on est donc dans les conditions d'application du théorème.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) J.-L. KOSZUL, *Bull. Soc. math. Fr.*, 89, 1961, p. 515-533.
(2) J.-L. KOSZUL, *Math. Z.*, 79, 1962, p. 254-259.
(3) E. B. VINBERG, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 9-12.

(47, *rue du Maréchal Foch, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Prévision linéaire pour des vecteurs aléatoires à valeurs dans un espace de Hilbert.* Note (*) de M. **Raymond Payen** présentée par M. Paul Lévy.

En utilisant l'espace des applications linéaires continues d'un Hilbert H dans l'espace L^2 des variables aléatoires de carrés sommables, nous résolvons le problème de prévision linéaire pour des vecteurs aléatoires à valeurs dans H. La solution est suffisamment simple pour permettre des calculs ultérieurs et nous faisons apparaître une grande analogie entre nos techniques et celles habituellement utilisées pour des variables aléatoires complexes.

Notations : Soient

H, un espace de Hilbert complexe d'éléments a, b, ... Notons $\langle a, b\rangle$ le produit scalaire, $\|a\|$ la norme;

$\mathcal{L}(H)$, l'espace des transformations linéaires continues de H;

$(\Omega, \mathfrak{F}, \mu)$, un espace de probabilité, ω un élément de Ω;

$L^2(\Omega, \mathbf{C})$, l'espace des variables aléatoires complexes d'ordre deux définies sur $(\Omega, \mathfrak{F}, \mu)$, obtenu après identification des variables aléatoires égales presque partout et muni de la structure hilbertienne définie par le produit scalaire $\langle u, v\rangle = E(u\bar{v})$ (E désignant l'espérance mathématique);

$\mathcal{L}^2(\Omega, H)$, l'ensemble des vecteurs aléatoires d'ordre deux à valeurs dans H, c'est-à-dire l'ensemble des applications faiblement mesurables $\omega \mapsto x(\omega)$ de Ω dans H telles que l'application $\omega \mapsto \|x(\omega)\|$ soit mesurable et de carré intégrable;

$\mathcal{L}(H, L^2(\Omega, \mathbf{C}))$, l'espace des applications linéaires continues de H dans $L^2(\Omega, \mathbf{C})$.

Introduction. — Considérons ici le cas d'une famille finie $\{x_i, i = 1, 2, \ldots, n\}$ d'éléments de $\mathcal{L}^2(\Omega, H)$. La prévision linéaire d'un $y \in \mathcal{L}^2(\Omega, H)$ en termes des x_i, consiste à minimiser $E\|y(\omega) - u(\omega)\|^2$, ou mieux encore $E|\langle a, y(\omega) - u(\omega)\rangle|^2$ pour chaque $a \in H$, lorsque u parcourt l'ensemble des éléments de $\mathcal{L}^2(\Omega, H)$ du type $u(\omega) = \sum_{i=1}^{n} A_i x_i(\omega)$, les A_i désignant des éléments de $\mathcal{L}(H)$. Il apparaît que ce problème de minimum peut ne pas avoir de solution si l'on ne considère que des transformations linéaires continues A_i et l'utilisation des transformations linéaires générales se heurte ici à de grandes difficultés. La recherche d'une solution satisfaisante, c'est-à-dire l'obtention d'un résultat général et suffisamment simple pour permettre des calculs ultérieurs, nous conduit à utiliser l'application p :

$$\mathcal{L}^2(\Omega, H) \xrightarrow{p} \mathcal{L}(H, L^2(\Omega, \mathbf{C})),$$
$$x(.) \mapsto (a \mapsto \langle a, x(.)\rangle)$$

et certaines propriétés concernant les espaces $\mathcal{L}(H, K)$ d'applications linéaires continues d'un Hilbert H dans un autre Hilbert K dont une caractérisation peu connue des sous-modules de $\mathcal{L}(H, K)$ due à Yood. Les méthodes et les principaux résultats sont résumés ci-après.

Familles orthonormales et sous-modules de $\mathcal{L}(H, K)$. — $\mathcal{L}(H, K)$ est un $\mathcal{L}(H)$-module à droite et il est utile, pour la suite, de remarquer qu'une grande analogie avec la structure hilbertienne peut être obtenue sur $\mathcal{L}(H, K)$ en associant à tout couple X, Y d'éléments de $\mathcal{L}(H, K)$, l'opérateur $Y^* X \in \mathcal{L}(H)$ ($Y^* \in \mathcal{L}(K, H)$ désigne l'adjoint de Y).

Une famille $(\xi_i)_{i \in I}$ d'éléments de $\mathcal{L}(H, K)$ sera dite orthonormale si, pour chaque i, ξ_i est un opérateur partiellement isométrique et si pour $i \neq j$, $\xi_j^* \xi_i = 0$. Le « normalisé » d'un élément $X \in \mathcal{L}(H, K)$ est l'opérateur partiellement isométrique ξ qui lui est associé dans la formule de décomposition polaire $X = \xi |X|$, où $|X| = (X^* X)^{1/2}$.

A toute famille dénombrable $\{X_i, i = 1, 2, \ldots\}$ d'éléments de F on peut associer une famille orthonormale $\{\xi_i, i = 1, 2, \ldots\}$ de manière que

$$X_n = \sum_{i=1}^{n} \xi_i A_{i,n}, \qquad A_{i,n} \in \mathcal{L}(H)$$

et les plus petits sous-$\mathcal{L}(H)$-modules à droite fortement fermés, engendrés respectivement par les familles X_i et ξ_i coïncident.

Soit M un sous-$\mathcal{L}(H)$-module à droite fortement fermé dans $\mathcal{L}(H, K)$, il lui correspond un sous-espace fermé K_1 de K tel que M s'identifie avec l'ensemble des éléments de $\mathcal{L}(H, K)$ qui envoient H dans K_1 [1]. Si M est engendré par une famille orthonormale $(\xi_i)_{i \in I}$ le projecteur P sur K_1 vérifie l'égalité $P = \sum_{i \in I} \xi_i \xi_i^*$ [sommabilité forte dans $\mathcal{L}(K)$].

Prévision linéaire. — Posons $F = \mathcal{L}(H, L^2(\Omega, \mathbf{C}))$. Soient $(X_i)_{i \in I}$ une famille quelconque d'éléments de F, M le plus petit sous-$\mathcal{L}(H)$-module à droite fortement fermé de F contenant cette famille, P le projecteur de $\mathcal{L}(K)$ associé à M.

La prévision linéaire d'un élément Y de F en termes des X_i est l'élément $Z = PY$. Cette définition est justifiée par les propriétés suivantes :

(i) Z est limite forte de sommes du type $\sum_{i \in J} X_i A_i$, où J désigne une partie finie de I.

(ii) pour chaque $a \in H$ et chaque $U \in M$,

$$E |Ya - Za|^2 \leq E |Ya - Ua|^2.$$

(Dans le cas des vecteurs aléatoires, l'approximation est la meilleure pour chaque projection.)

Remarquons que pour tout $U \in M$, $U^*(Y - Z) = 0$, c'est-à-dire que pour tout couple a, b d'éléments de H,

$$E\{(Ya - Za)(\overline{Ub})\} = 0.$$

Ainsi, partant d'éléments de $\mathcal{L}^2(\Omega, H)$ on passe à des éléments de F par l'application p définie dans l'introduction et c'est dans ce dernier espace que le problème de prévision linéaire se résout de manière satisfaisante, la donnée des X_i permettant de déterminer le projecteur P, par l'intermédiaire des ξ_i, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Soit $\hat{F}$ l'image de $\mathcal{L}^2(\Omega, H)$ dans F par l'application p, c'est-à-dire l'ensemble des éléments de F qui peuvent être considérés comme des vecteurs aléatoires. Partant d'un $Y \in \hat{F}$ on aboutit à $Z \in \hat{F}$, cela se voit en utilisant la caractérisation suivante des éléments de $\hat{F}$: un élément X de F appartient à $\hat{F}$ si et seulement si $|X| = (X^* X)^{1/2}$ est un opérateur de Hilbert-Schmidt [dans $\mathcal{L}(H)$].

Si X et Y appartiennent à $\hat{F}$ et proviennent des vecteurs aléatoires fortement mesurables $x(\omega)$ et $y(\omega)$, l'opérateur Y^*X est à trace finie et

$$\mathrm{Tr}(Y^*X) = E\langle y(\omega), x(\omega)\rangle.$$

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) B. Yood, *Amer. J. Math.*, 71, 1949, p. 663-677.

(63, *av. d'Epernay, Reims, Marne.*)

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur la structure des chocs dans un gaz ionisé doué d'une viscosité anisotrope.* Note (*) de Mme **Thérèse Lévy**, présentée par M. Henri Villat.

Dans un gaz totalement ionisé, la présence d'un champ magnétique a pour effet de détruire la proportionnalité du flux thermique et du gradient de la température ainsi que la proportionnalité du déviateur du tenseur des pressions et du déviateur du tenseur symétrique construit à partir du gradient de la vitesse moyenne. La présente Note a pour objet l'étude de l'influence de cette anisotropie sur la structure des ondes de choc.

1. D'après des résultats de théorie cinétique ([1]), le flux de la quantité de chaleur qui se propage au sein du gaz est

$$\vec{q} = -\lambda_1 \frac{\overrightarrow{\partial T}}{\partial r} - \lambda_2 \left(\frac{\overrightarrow{\partial T}}{\partial r} \times \vec{b} \right) - \lambda_3 \left(\frac{\overrightarrow{\partial T}}{\partial r} \times \vec{b} \right) \times \vec{b}. \tag{1}$$

Le déviateur du tenseur des pressions a pour expression ([2]), lorsque la loi d'interaction entre les particules est la loi de Maxwell,

$$\overset{\Rightarrow}{P} = -2\mu \overset{\Rightarrow}{W} + 2\mu\omega \left(\frac{\overset{\Rightarrow}{W''_1} + \omega \overset{\Rightarrow}{W'_1}}{1+\omega^2} + 2 \frac{\overset{\Rightarrow}{W''_2} + 2\omega \overset{\Rightarrow}{W'_2}}{1+4\omega^2} \right), \tag{2}$$

où

$$\overset{\Rightarrow}{W} = \frac{\partial \vec{V}}{\partial r} + \overline{\frac{\partial \vec{V}}{\partial r}} - \frac{2}{3} \overset{\Rightarrow}{u} \operatorname{div} \vec{V},$$

$$\overset{\Rightarrow}{W'_1} = 2 \overline{\left\{ \overset{\Rightarrow}{W}.\vec{b}, \vec{b} \right\}} - 2 (\vec{b}, \vec{b}) \left\{ \overset{\Rightarrow}{W} : (\vec{b}, \vec{b}) \right\},$$

$$\overset{\Rightarrow}{W''_1} = -2 \overline{\left\{ \overset{\Rightarrow}{W}.\vec{b} \wedge \vec{b}, \vec{b} \right\}},$$

$$\overset{\Rightarrow}{W'_2} = \overset{\Rightarrow}{W} - \overset{\Rightarrow}{W_0} - \overset{\Rightarrow}{W'_1},$$

$$\overset{\Rightarrow}{W_0} = \frac{3}{2} (\vec{b}^0, \vec{b}) \left\{ \overset{\Rightarrow}{W} : (\vec{b}, \vec{b}) \right\},$$

$$\overset{\Rightarrow}{W''_2} = \overline{(\overset{\Rightarrow}{W}.\vec{i}, \vec{j}) - (\overset{\Rightarrow}{W}.\vec{j}, \vec{i}) + (\overset{\Rightarrow}{W}.\vec{b} \wedge \vec{b}, \vec{b})}.$$

2. Nous considérons le problème de la structure d'une onde de choc magnétodynamique. Dans un système de coordonnées dans lequel l'onde de choc est au repos, l'écoulement est l'écoulement stationnaire unidimensionnel d'un fluide non parfait ([3]). Dans ces conditions, nous constatons que l'expression (1) du flux thermique ne modifie pas les équations du mouvement puisqu'elle n'y intervient que par

$$q_1 = T_{,1} \left(-\lambda_1 + \lambda_3 \frac{B_2^2 + B_3^2}{B_0^2 + B_2^2 + B_3^2} \right).$$

Nous allons chercher quelle modification de la structure de l'onde de choc amène l'expression (2) du déviateur du tenseur des pressions. Nous suppo-

serons que seule la dissipation d'énergie due à la viscosité joue un rôle essentiel dans l'onde de choc et que le fluide considéré satisfait à l'hypothèse de Stokes. Alors, dans un système d'axes convenablement choisi, les équations qui décrivent le mouvement stationnaire unidimensionnel d'un gaz parfait sont :

$$B_0 = \mathrm{Cte}; \qquad \rho V_1 = m;$$

$$(3)\quad \begin{cases} m\left(\dfrac{p}{(\gamma-1)\rho} - \dfrac{V_1^2+V_2^2+V_3^2}{2}\right) + \dfrac{B_0}{\mu'}(B_2V_2+B_3V_3) - \dfrac{V_1(B_2^2+B_3^2)}{\mu'} \\ \qquad\qquad + PV_1 + mP_2V_2 - mC = 0; \\ V_3B_0 - V_1B_3 = 0; \qquad V_1B_2 - V_2B_0 = 0; \\ p + mV_1 + \dfrac{1}{2\mu'}(B_2^2+B_3^2) - P = -p_{11}; \\ mV_2 - \dfrac{B_0}{\mu'}B_2 - mP_2 = -p_{12}; \\ mV_3 - \dfrac{B_0}{\mu'}B_3 = -p_{13}; \\ -p_{11} = \dfrac{2\mu}{(1+\omega^2)(1+4\omega^2)} \\ \quad\times\left\{\dfrac{4}{3}V_{1,1}\left[1+\omega^2\dfrac{5V_1^2+2V_2^2+2V_3^2}{V_1^2+V_2^2+V_3^2} + \omega^4\dfrac{(2V_1^2-V_2^2-V_3^2)^2}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2}\right]\right. \\ \quad + 2\omega V_{2,1}\left[\dfrac{V_3}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{1}{2}}} + \omega\dfrac{V_1V_2}{V_1^2+V_2^2+V_3^2}\right. \\ \qquad\qquad \left. + \omega^2\dfrac{V_3(4V_1^2+V_2^2+V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{3}{2}}} + 2\omega^3\dfrac{V_1V_2(2V_1^2-V_2^2-V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2}\right] \\ \quad - 2\omega V_{3,1}\left[\dfrac{V_2}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{1}{2}}} - \omega\dfrac{V_1V_3}{V_1^2+V_2^2+V_3^2}\right. \\ \qquad\qquad \left.\left. + \omega^2\dfrac{V_2(4V_1^2+V_2^2+V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{3}{2}}} - 2\omega^3\dfrac{V_1V_3(2V_1^2-V_2^2-V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2}\right]\right\}, \\ -p_{12} = \dfrac{2\mu}{(1+\omega^2)(1+4\omega^2)} \\ \quad\times\left\{-2\omega V_{1,1}\left[\dfrac{V_3}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{1}{2}}} - \omega\dfrac{V_1V_2}{V_1^2+V_2^2+V_3^2}\right.\right. \\ \qquad\qquad \left. + \omega^2\dfrac{V_3(4V_1^2+V_2^2+V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{3}{2}}} - 2\omega^3\dfrac{V_1V_2(2V_1^2-V_2^2-V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2}\right] \\ \quad + V_{2,1}\left[1+\omega^2\left(5-\dfrac{V_1^4+V_2^4+4V_3^4+2V_1^2V_2^2+5V_1^2V_3^2+5V_2^2V_3^2}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. + 12\omega^4\dfrac{V_1^2V_2^2}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2}\right] \\ \quad + \omega V_{3,1}\left[\dfrac{V_1}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{1}{2}}} + 3\omega\dfrac{V_2V_3}{V_1^2+V_2^2+V_3^2}\right. \\ \qquad\qquad \left.\left. + 2\omega^2\dfrac{V_1(2V_1^2-V_2^2-V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{3}{2}}} + 12\omega^3\dfrac{V_1^2V_2V_3}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2}\right]\right\}; \end{cases}$$

$$
(3)\ (\textit{suite})\ \left\{
\begin{aligned}
-p_{13} = {} & \frac{2\mu}{(1+\omega^2)(1+4\omega^2)} \\
& \times \Bigg\{ 2\omega V_{1,1} \Bigg[\frac{V_2}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{1}{2}}} + \omega \frac{V_1 V_3}{V_1^2+V_2^2+V_3^2} \\
& \qquad + \omega^2 \frac{V_2(4V_1^2+V_2^2+V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{3}{2}}} + 2\omega^3 \frac{V_1 V_3 (2V_1^2-V_2^2-V_3^2)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2} \Bigg] \\
& \quad - \omega V_{2,1} \Bigg[\frac{V_1}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{1}{2}}} - 3\omega \frac{V_2 V_3}{V_1^2+V_2^2+V_3^2} \\
& \qquad + 2\omega^2 \frac{V_1(2V_1^2-V_2^2-V_2^3)}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^{\frac{3}{2}}} - 12\omega^3 \frac{V_1^2 V_2 V_3}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2} \Bigg] \\
& \quad + V_{3,1} \Bigg[1 + \omega^2 \left(5 - \frac{V_1^4+V_3^4+4V_2^4+2V_1^2V_3^2+5V_1^2V_2^2+5V_2^2V_3^2}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2} \right) \\
& \qquad + 12\omega^4 \frac{V_1^2 V_3^2}{(V_1^2+V_2^2+V_3^2)^2} \Bigg] \Bigg\}.
\end{aligned}
\right.
$$

Si nous désignons par $q_1, \ldots, q_6$ les variables V_1, V_2, V_3, B_2, B_3, T les équations du mouvement ont la forme $\partial P/\partial q_i = L_{ij} q_j$ avec

$$
\begin{aligned}
P = \frac{1}{T} \Bigg\{ & \frac{V_1^2+V_2^2+V_3^2}{2} + V_1 \frac{B_2^2+B_3^2}{2\mu' m} - \frac{p V_1}{m(\gamma-1)} - T s \\
& - \frac{B_0}{m\mu'}(B_2 V_2 + B_3 V_3) + C - P \frac{V_1}{m} - P_2 V_2 \Bigg\},
\end{aligned}
$$

(L_{ij}) est une matrice non symétrique et $L_{ij} = 0$ pour i ou $j > 3$.

3. Pour étudier la stabilité des chocs sous l'action des effets dissipatifs indiqués, nous formons l'expression

$$
\frac{L_{ij} z_i z_j}{\| L_z \| . \| z \|} \quad \text{pour } z \text{ fixé et arbitraire } (\| z \| \neq 0).
$$

Son numérateur peut être minoré

$$
L_{ij} z_i z_j \geq \frac{2\mu \left(\frac{4}{3} z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 \right)}{m T (1+\omega^2)(1+4\omega^2)} \geq \frac{2\mu \| z \|^2}{m T (1+\omega^2)(1+4\omega^2)}.
$$

Étudions son dénominateur. Nous savons que

$$
\| L z \| . \| z \| \leq \| L \| . \| z \|^2
$$

et qu'il existe un nombre fini α ne dépendant que de l'espace vectoriel des matrices (6, 6) tel que

$$
\| L \| \leq \alpha \left[\sum_{i,j} L_{ij}^2 \right]^{\frac{1}{2}},
$$

donc le dénominateur peut être majoré :

$$
\begin{aligned}
\| L z \| . \| z \| \leq \alpha \left[\sum_{i,j} L_{ij}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \| z \|^2 \leq \alpha \| z \|^2 & \frac{2\mu}{m T (1+\omega^2)(1+4\omega^2)} \\
\times \Bigg[8\omega^2 + 32\omega^4 + 96\omega^6 + 416\omega^8 & \\
+ \left(\frac{4}{3} + \frac{20\omega^2}{3} + \frac{16\omega^4}{3} \right)^2 & + 2(1 + 5\omega^2 + 12\omega^4)^2 \Bigg]^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned}
$$

Nous trouvons donc que $L_{ij} z_i z_j / \| L z \| . \| z \|$ reste bornée inférieurement en module, pour z fixé et arbitraire ($\| z \| \neq 0$), quand les coefficients L_{ij} tendent vers zéro (avec l'hypothèse que ω reste borné lorsque 2μ tend vers zéro). Par suite ([3]) si ω reste borné lorsque 2μ tend vers zéro, le choc envisagé est stable (s'il est suffisamment faible).

4. Étudions ce qui se passe dans le cas où ω est infiniment grand. Les trois équations différentielles du système (3) s'écrivent approximativement :

$$m\mathrm{T}\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_1} = 2\mu\left[\mathrm{V}_{1,1}\frac{(2\mathrm{V}_1^2-\mathrm{V}_2^2-\mathrm{V}_3^2)^2}{3(\mathrm{V}_1^2+\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)^2} + \frac{\mathrm{V}_1(2\mathrm{V}_1^2-\mathrm{V}_2^2-\mathrm{V}_3^2)}{(\mathrm{V}_1^2+\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)^2}(\mathrm{V}_2\mathrm{V}_{2,1}+\mathrm{V}_3\mathrm{V}_{3,1})\right];$$

$$m\mathrm{T}\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_2} = 2\mu\left[\frac{\mathrm{V}_1\mathrm{V}_2(2\mathrm{V}_1^2-\mathrm{V}_2^2-\mathrm{V}_3^2)}{(\mathrm{V}_1^2+\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)^2}\mathrm{V}_{1,1} + \frac{3\mathrm{V}_1^2\mathrm{V}_2}{(\mathrm{V}_1^2+\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)^2}(\mathrm{V}_2\mathrm{V}_{2,1}+\mathrm{V}_3\mathrm{V}_{3,1})\right];$$

$$m\mathrm{T}\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_3} = 2\mu\left[\frac{\mathrm{V}_1\mathrm{V}_3(2\mathrm{V}_1^2-\mathrm{V}_2^2-\mathrm{V}_3^2)}{(\mathrm{V}_1^2+\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)^2}\mathrm{V}_{1,1} + \frac{3\mathrm{V}_1^2\mathrm{V}_3}{(\mathrm{V}_1^2+\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)^2}(\mathrm{V}_2\mathrm{V}_{2,1}+\mathrm{V}_3\mathrm{V}_{3,1})\right].$$

D'après le système précédent, nous pouvons écrire

$$\frac{d\mathrm{P}}{dx} = \frac{m\mathrm{T}}{2\mu}\,\frac{3(\mathrm{V}_1^2+\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)^2}{9\mathrm{V}_1^2(\mathrm{V}_2^2+\mathrm{V}_3^2)+(2\mathrm{V}_1^2-\mathrm{V}_2^2-\mathrm{V}_3^2)^2}\left\{\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_1}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_2}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_3}\right)^2\right\}.$$

Considérons l'arc de courbe intégrale Q_1Q_2 situé en dehors des cubes d'arête 2ε centrés aux points S_i et S_j, extrémités du choc considéré; ε étant arbitrairement petit. Nous savons que, si le choc est suffisamment faible :

$$m\mathrm{T}\left\{\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_1}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}^2}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}_3}\right)^2\right\} > \varepsilon',$$

ε' étant un nombre strictement positif et bien déterminé dès que ε est donné. Par suite,

$$l = x(\mathrm{Q}_2) - x(\mathrm{Q}_1) = \frac{\mathrm{P}(\mathrm{Q}_2)-\mathrm{P}(\mathrm{Q}_1)}{\left(\dfrac{\partial \mathrm{P}}{\partial x}\right)_{x\in[x_1 x_2]}} \leq 2\mu[\mathrm{P}(\mathrm{S}_j)-\mathrm{P}(\mathrm{S}_i)]\frac{1}{3\varepsilon'},$$

soit : $l < 2\mu\mathrm{A}$, A étant une grandeur indépendante des coefficients de dissipation. Alors quand 2μ tend vers zéro, l tend vers zéro. L'écoulement tend vers une onde de choc séparant les deux états constants S_i et S_j.

Donc la stabilité des chocs relativement aux perturbations apportées par la présence des mécanismes dissipatifs n'est pas modifiée lorsqu'on tient compte des anisotropies dues à l'influence du champ magnétique sur l'expression du tenseur des pressions.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) H. Cabannes, *Théorie cinétique des gaz ionisés; étude de propriétés d'un courant ionique*, O.N.E.R.A., Publ. n° 101, 1961.

(2) H. Cabannes, *Théorie cinétique de la viscosité dans les gaz totalement ionisés* (*Cahier de Physique*, mars 1963).

(3) P. Germain, *Cours d'Aérodynamique supérieure*, Faculté des Sciences de Paris, 1962-1963.

(*Département de Mécanique de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Force maximale de soulèvement de fondations de révolution dans un milieu tridimensionnel.* Note (*) de M. **Daniel Martin**, présentée par M. Albert Caquot.

c, cohésion apparente du sol (c_u); φ, angle de frottement apparent (φ_u); D, profondeur de la fondation; R, rayon de la fondation (cylindre ou dalle); U_f, déplacement correspondant à la force maximale de soulèvement; γ, poids spécifique d'un échantillon de sol en place.

L'étude a pour but de connaître la force maximale de soulèvement des fondations cylindriques ou à dalle (plaques circulaires horizontales tirées verticalement) dans un milieu semi-indéfini limité par un plan horizontal, défini par c, φ et γ.

1. *Méthode de calcul.* — Les expériences à deux dimensions [(2), (6)] laissent supposer l'existence d'un tronc de cône qui reste solidaire de la fondation. La méthode de calcul supposera la rupture selon ce tronc de cône de poids Q_p (poids du sol soulevé + poids de la fondation). La répartition des contraintes sur la génératrice AB de la surface tronconique est calculée en supposant la plasticité parfaite du dièdre ABC (*fig.* 1).

Pour le calcul du dièdre, nous admettons l'approximation habituelle qui consiste à additionner les états d'équilibres limites suivants :

Effet du poids du sol ($\gamma \neq 0$, $c = 0$) donnant le terme de frottement Q_{f_φ};

Effet de la cohésion ($\gamma = 0$, $c \neq 0$) donnant le terme de cohésion Q_{f_c}.

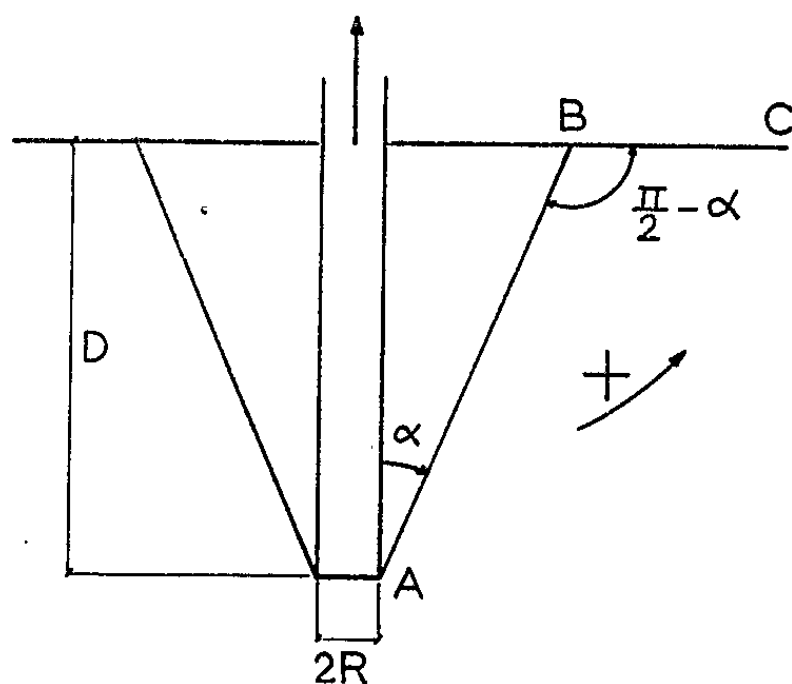
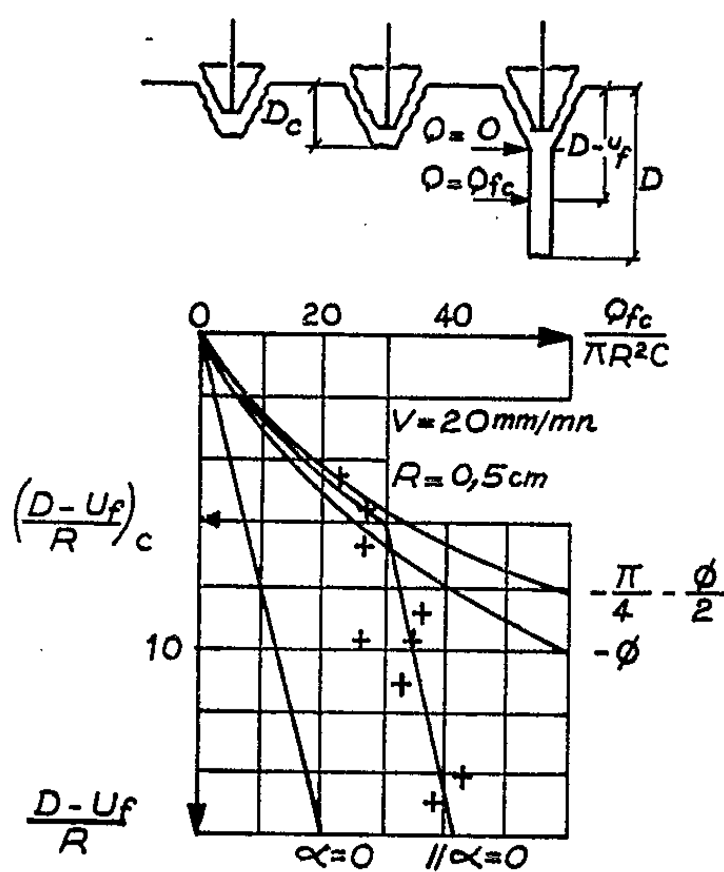


Fig. 1.



Graphique 5.

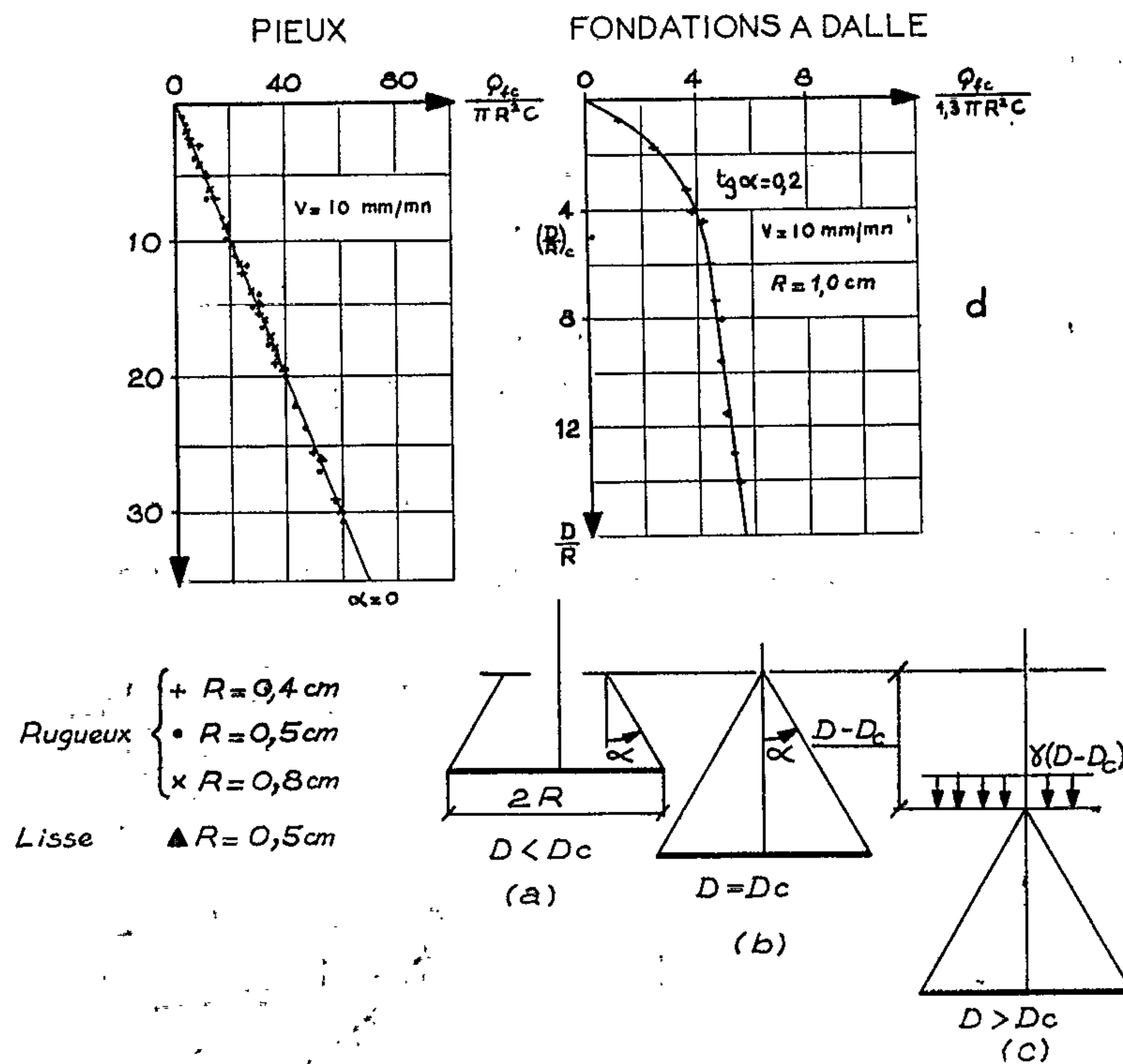
La force maximale d'arrachement Q_{f_T} pourra donc s'écrire :

$$Q_{f_T} = Q_p + Q_{f_c} + Q_{f_\varphi}.$$

La méthode de calcul de Q_{f_φ} a été indiquée par B. Montel [(2), (6), (7)].

2. *Calcul du terme de cohésion.* — Nous admettrons, comme hypothèse, que AB est en butée; ceci est justifié par le fait que la zone où l'on observe les grandes déformations correspond approximativement aux zones calculées en statique et en cinématique (contrairement au cas de l'enfoncement des fondations).

L'étude utilise le théorème des états correspondants (3).



Graphique 1. Graphique 2.

Nous chercherons donc la grandeur des contraintes fictives $\vec{f}$ mettant en plasticité le dièdre ABC subissant une charge $H = c/\operatorname{tg}\varphi$ sur BC (*fig.* 1).

Nous admettrons les fondations suffisamment rugueuses pour que les contraintes fictives soient inclinées de $\delta = \varphi$; nous avons, dans ce cas, deux zones de caractéristiques séparées par une ligne de discontinuité (4). La somme des composantes verticales des contraintes réelles $(\vec{f} - \vec{H})$ sur

le tronc de cône donne Q_{f_c} qui se met sous les formes adimensionnelles équivalentes ci-dessous (ces formules représentent respectivement un réseau de paraboles et de droites de paramètre α) :

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{Q_{f_c}}{\pi R^2 c} &= 2\,\frac{D}{R}\left(1 - \frac{D}{R}\,\frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{2}\right)\left[-\frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{\mathrm{tg}\,\varphi} + \frac{f}{H}\cos\varphi\left(1 + \frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{\mathrm{tg}\,\varphi}\right)\right], \\ \frac{Q_{f_c}}{2\pi R D c} &= \left(1 - \frac{D}{R}\,\frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{2}\right)\left[-\frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{\mathrm{tg}\,\varphi} + \frac{f}{H}\cos\varphi\left(1 + \frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{\mathrm{tg}\,\varphi}\right)\right] \end{aligned} \right.$$

dans lesquelles :

$$\frac{f}{H} = \mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2}\right)\frac{\cos n - \sin\varphi\cos m}{\cos n + \sin\varphi\cos m},$$

$$m = -\frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2} + \alpha, \qquad \sin n = \sin\varphi\sin m, \qquad -\frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2} \leq \alpha \leq \frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2}.$$

Nous obtenons, dans le cas du milieu uniquement cohérent ([5]) les deux formes équivalentes suivantes :

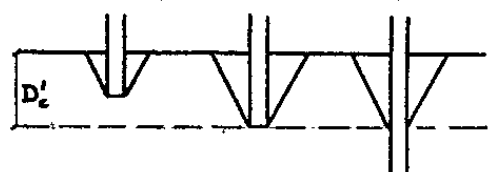
$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{Q_{f_c}}{\pi R^2 c} &= 2\,\frac{D}{R}\left(1 - \frac{D}{R}\,\frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{2}\right)(1 - \sqrt{2}\sin\alpha)\,(1 + \mathrm{tg}\,\alpha), \\ \frac{Q_{f_c}}{2\pi R D c} &= \left(1 - \frac{D}{R}\,\frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{2}\right)(1 - \sqrt{2}\sin\alpha)\,(1 + \mathrm{tg}\,\alpha). \end{aligned} \right.$$

3. *Étude expérimentale* [([4]), ([5])]. — Afin de contrôler expérimentalement le terme de cohésion Q_{f_c}, nous avons opéré en modèle réduit. Le calcul montre en effet que, si la cohésion est grande et la profondeur petite, le terme Q_{f_φ} est négligeable devant le terme Q_{f_c} (de l'ordre du pour-cent).

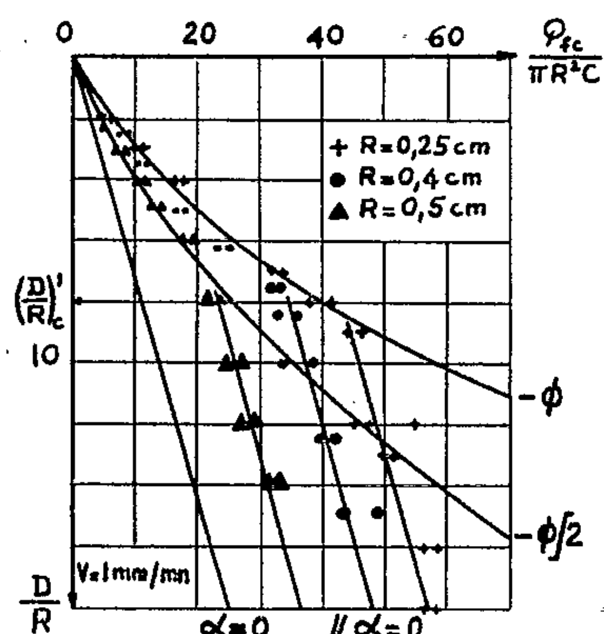
PIEUX EN MILIEU COHERENT NON SATURE

$\varnothing = 22°$ $C = 10$ t/m²

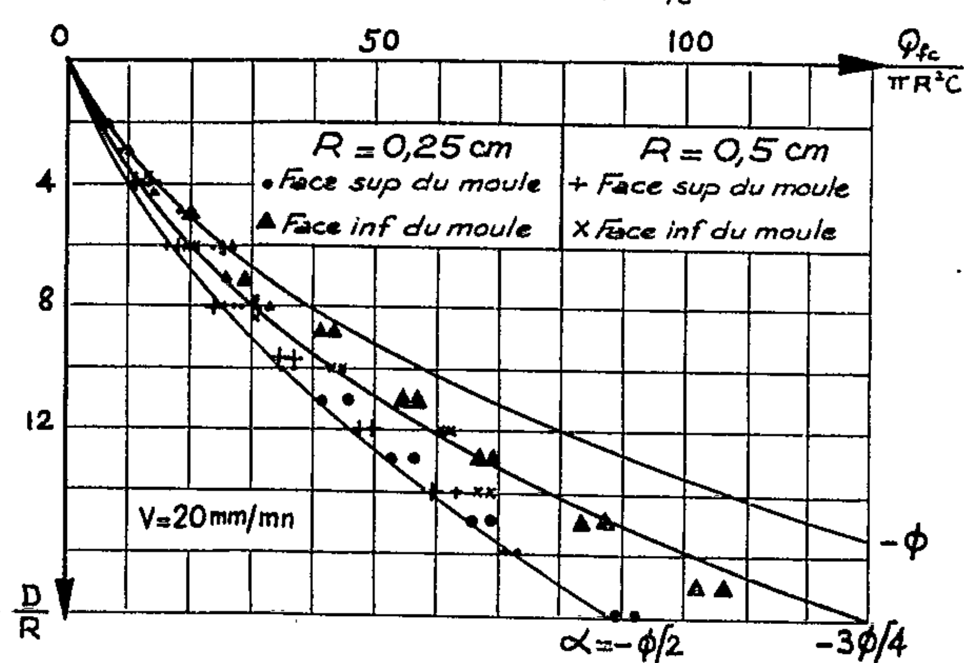
SL < 22,5 % < W < 24,5 % < PL 1,26 < γ_d < 1,33 S # 60 %



INFLUENCE DE LA VITESSE D'ARRACHEMENT SUR $(D/R)'_c$



Graphique 3.



Graphique 4.

Le phénomène présente des aspects très différents pour des sols dont la résistance mécanique est, d'une part faible, et d'autre part, forte (les principales caractéristiques des deux matériaux que nous avons utilisés apparaissent sur les graphiques 1 et 3).

Pour le sol peu dense, la force de soulèvement correspond au calcul avec $\alpha = 0$ pour les cylindres (graphique 1) :

$$\frac{Q_{f_c}}{\pi R^2 c} = 2\,\frac{D}{R}.$$

Pour les fondations à dalle, l'effort devient sensiblement constant à partir d'une certaine profondeur relative critique $(D/R)_c$: nous avons, dans ce cas, une perturbation locale qui n'atteint plus la surface du massif (graphique 2 *c*). L'effort de soulèvement est donné par les formules (2) dans lesquelles α prend la valeur arc tg $(R/D)_c$ (graphique 2 *d*).

Si $\varphi \neq 0$, et si le contact entre le sol et la fondation cylindrique est excellent, une zone tronconique de sol reste solidaire de celle-ci. Elle croît jusqu'à une profondeur relative critique $(D/R)'_c$; au-delà, elle demeure constante; le cisaillement dans la partie basse se fait alors le long de la paroi de la fondation. Ce phénomène correspond à la discontinuité des courbes effort-profondeur d'enfoncement du graphique 3.

Cette discontinuité correspond à un $(D/R)'_c$ qui décroît avec la cohésion et qui augmente avec la vitesse d'arrachement (graphique 4).

En cas de mauvaise liaison entre le sol et la fondation, on retrouve le cas $\alpha = 0$ (4) donné par la formule

$$\frac{Q_{f_c}}{\pi R^2 c} = 2\,\frac{D}{R}\,\frac{f}{H}\cos\varphi.$$

Pour les fondations à dalle, on peut voir une certaine analogie avec les résultats précédents (graphique 5).

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) Y. Barraud, D. Martin et B. Montel, *CIGRÉ*, Comité d'Études nº 7, Cracovie, 1963.

(2) J. Biarez, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1961.

(3) A. Caquot, *Équilibre des massifs à frottement interne*, Gauthier-Villars, Paris, 1934.

(4) D. Martin, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1963.

(5) D. Martin et B. Montel, *CIGRÉ*, Comité d'Études nº 7, Paris, 1964.

(6) B. Montel, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1963.

(7) B. Montel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2963.

(*Faculté des Sciences, Institut Polytechnique,*
44, av. Félix Viallet, Grenoble.)

SERVOMÉCANISMES. — *Sur une classe de systèmes linéaires paramétriques*. Note (*) de M. **Albert Kirszenblat**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons défini la classe des systèmes linéaires paramétriques, que nous désignerons ici par classe A, régis par les équations différentielles linéaires du type

$$a_n \theta^n(t)\, s^{(n)}(t) + \ldots + s(t) = e(t). \tag{1}$$

Nous utiliserons les mêmes notations et les mêmes définitions que dans la référence ([1]).

On associera à un système linéaire paramétrique S appartenant à la classe A le système linéaire stationnaire S_f défini par l'équation

$$a_n \left(\frac{T}{2}\right)^n s_1^{(n)}(t) + \ldots + s_1(t) = e(t). \tag{2}$$

Cette équation se déduit de (1) en figeant le paramètre $\theta(t)$ à sa valeur maximale.

On a étudié les systèmes S et S_f du second ordre. Les réponses de S et S_f à des entrées-type ont été comparées grâce à des expériences effectuées sur machine analogique. On a observé, à cette occasion, que les écarts maximaux étaient du même ordre de grandeur dans les deux cas, ce qui nous a conduit à chercher un autre type de fonction $\theta(t)$ conduisant à des écarts plus faibles par comparaison avec le système stationnaire associé. On introduit donc une nouvelle classe B de systèmes linéaires paramétriques régis par l'équation

$$a_n \theta_1^n(t)\, s^{(n)}(t) + \ldots + s(t) = e(t), \tag{3}$$

$\theta_1(t)$ est la fonction périodique du temps, de période T, définie par les égalités suivantes :

$$\theta_1(t) = kT - t \quad \text{si} \quad (k-1)T < t < kT,$$
$$\theta_1(kT-) = 0, \qquad \theta_1(kT+) = T \qquad (k \text{ entier} \geqq 0).$$

La classe B a été analysée de la même manière que la classe A. Il est facile de voir que la classe B conserve la propriété principale de la classe A, c'est-à-dire l'annulation périodique de l'écart $\varepsilon(t) = e(t) - s(t)$, ici aux instants $t_k = kT$.

De plus, un calcul analogue à celui développé dans (1) fournit les relations suivantes :

$$s^{(i)}(t_k-) = \frac{e^{(i)}(t_k)}{P(i)} \qquad (i = 0, 1, \ldots, n), \tag{4}$$

avec

$$P(i) = 1 - i + \ldots + (-1)^n i(i-1)\ldots(i-n+1)\, a_n,$$

les formules sont valables sous réserve que $e(t)$ soit développable en série de Taylor et la solution soit finie ainsi que ses n premières dérivées aux points singuliers. Au point $t = t_k +$ la fonction $\theta_1(t)$ est non nulle et bornée et les coefficients de l'équation (3) sont également non nuls et bornés. On peut donc postuler la continuité de $s(t)$ et de ses $(n-1)$ premières

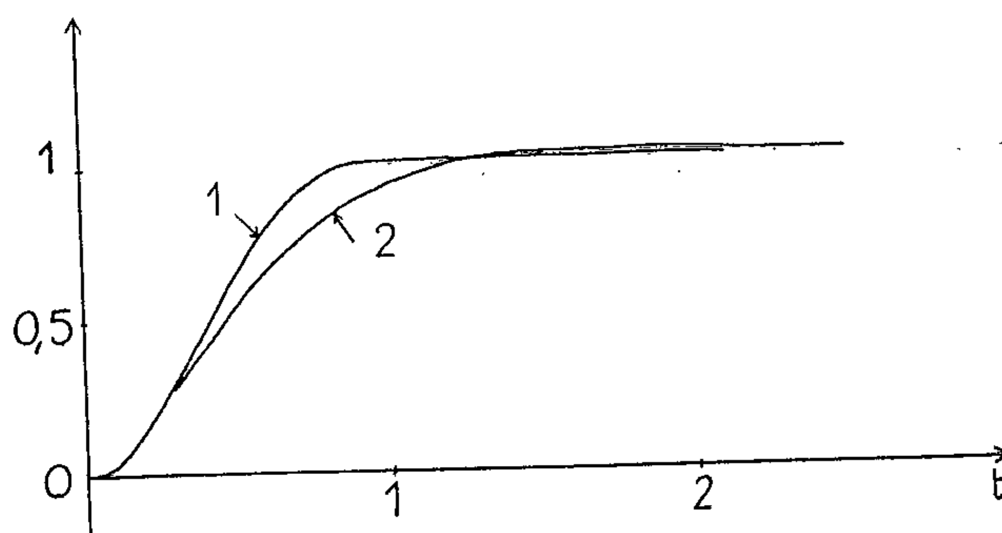


Fig. 1. — Réponses à un échelon.
Courbe 1 : $s(t)$ réponse de S;
» 2 : $s_1(t)$ réponse de S_f.

dérivées au point $t = t_k$; ainsi les égalités (4) restent valables au point $t = t_k +$ jusqu'à l'ordre $(n-1)$ et l'on peut écrire

(5) $$s^{(i)}(t_k) = \frac{e^{(i)}(t_k)}{P(i)} \qquad (i = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Ces formules apportent des renseignements précis sur le comportement de la réponse à une excitation donnée quelconque. Si la variation de $e(t)$ est assez lente par rapport à la période T des paramètres on peut tracer

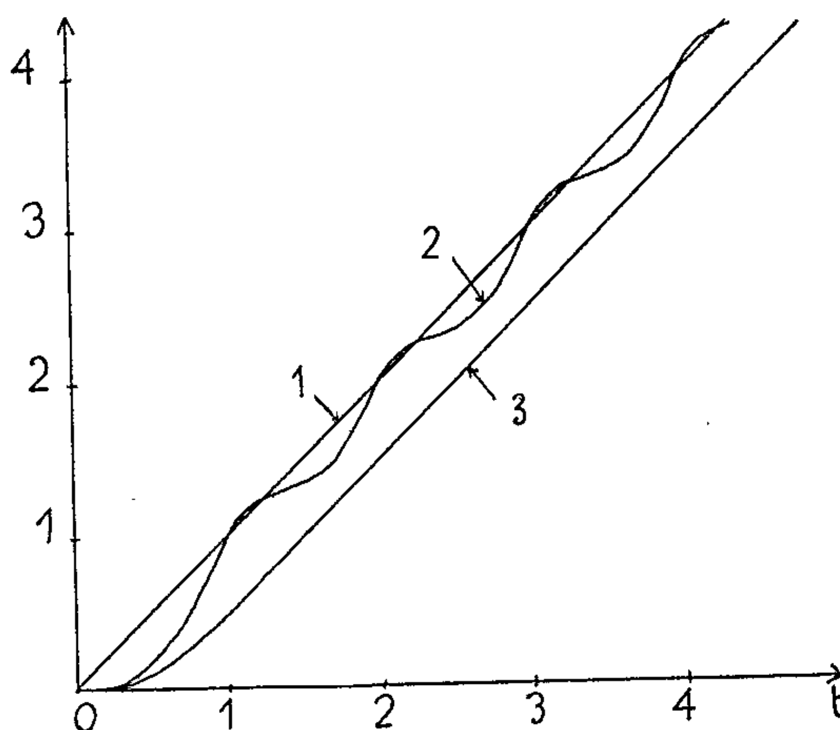


Fig. 2. — Réponses à une rampe.
Courbe 1 : entrée $e(t)$;
» 2 : $s(t)$ réponse de S;
» 3 : $s_1(t)$ réponse de S_f.

la courbe réponse $s(t)$ par points et tangentes moyennant des calculs simples.

Nous avons étudié d'une manière plus approfondie les systèmes S du second ordre. Leur équation générale est de la forme

(6) $$a_2 \theta_1^2(t) s''(t) + a_1 \theta_1(t) s'(t) + s(t) = e(t).$$

On montre que $s(t_k)$, $s'(t_k)$ et $s''(t_k)$ sont finis si

(7) $$3a_2 \leq a_1 \leq a_2 + 0,5.$$

La double inégalité (7) définit une zone de stabilité triangulaire dans le plan (a_1, a_2).

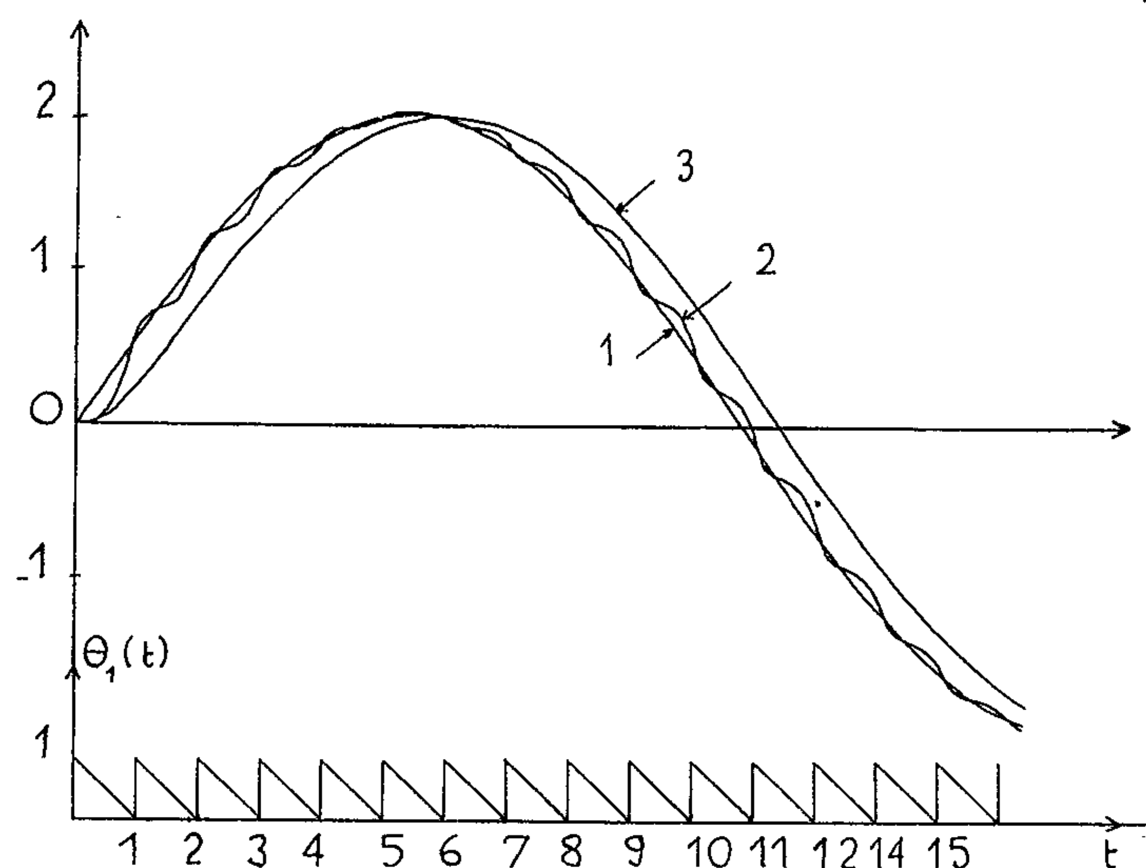


Fig. 3. — Réponses à une sinusoïde.
Courbe 1 : entrée $e(t)$;
» 2 : $s(t)$ réponse de S;
» 3 : $s_1(t)$ réponse de S_f.

A ces systèmes on associe les systèmes stationnaires S_f représentés par l'équation

(8) $$a_2 T^2 s_1''(t) + a_1 T s_1'(t) + s_1(t) = e(t).$$

On a étudié le comportement de ces systèmes en faisant varier a_1 et a_2 dans le triangle de stabilité. La comparaison entre S et S_f a porté sur les réponses à des entrées-type, échelon et pente, qui apparaissent à l'instant $t = 0$. Plus précisément on a comparé les temps de réponse et les écarts maximaux. Les conclusions sont les suivantes. Le système linéaire paramétrique et le système stationnaire associé ont des performances voisines quand a_1 et a_2 ont des petites valeurs, c'est-à-dire quand le point figuratif (a_1, a_2) est voisin de l'origine dans le triangle de stabilité. Quand il s'éloigne de l'origine, on constate une nette amélioration : les performances

du système paramétrique sont deux à trois fois supérieures à celles du système stationnaire associé.

A titre d'illustration, nous donnons les courbes représentatives des réponses à des entrées-type, échelon, pente et sinusoïde, des systèmes S et S_f ayant pour paramètres $a_1 = 0,5$; $a_2 = 0,1$, $T = 1$ (*fig.* 1, 2 et 3).

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) A. Kirszenblat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 444.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Diffraction, par un cylindre circulaire parfaitement conducteur, du rayonnement d'un doublet magnétique dont l'axe est parallèle à celui du cylindre.* Note (*) de MM. **Louis Robin** et **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié le cas où le rayonnement est produit par un doublet électrique. Nous complétons d'abord l'étude de cette diffraction.

Il nous faut, en effet, vérifier que le champ secondaire obtenu satisfait à la condition de rayonnement de Sommerfeld. Il nous suffit de faire cette vérification sur la fonction de Bromwich correspondante, donnée par (22) et (25) de la Note précitée :

$$(1)\qquad U(z, \rho, \varphi) = \frac{iM_0}{4\pi\varepsilon\omega}\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda)\,\frac{J_n(a\lambda)}{H_n^{(2)}(a\lambda)}\,H_n^{(2)}(\rho\lambda)\,e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}}\,\frac{\lambda\,d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}.$$

Posons

$$(2)\qquad z' = r\cos\theta,\qquad \rho = r\sin\theta,\qquad 0 < \theta < \frac{\pi}{2}.$$

Nous allons calculer une expression asymptotique de chaque intégrale qui figure dans U, pour $r \to \infty$:

$$(3)\qquad I_n = \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda)\,\frac{J_n(a\lambda)}{H_n^{(2)}(a\lambda)}\,H_n^{(2)}(r\sin\theta\,\lambda)\,e^{-r\cos\theta\sqrt{\lambda^2-k^2}}\,\frac{\lambda\,d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}.$$

Remarquons d'abord que pour $\lambda > k$, $r \to \infty$, l'exponentielle $\to 0$ très fortement. Au contraire, pour $\lambda \leq k$, le module de cette exponentielle est égal à 1. Sur C_1, seul est donc à considérer l'intervalle $(0, k)$. Soit J_n l'intégrale correspondante.

Faisons le changement de variable

$$(4)\qquad \sqrt{\lambda^2-k^2} = ik\sin\varphi,$$

il vient

$$(5)\qquad J_n = -ik\int_0^{\frac{\pi}{2}} J_n(k\rho_0\cos\varphi)\,\frac{J_n(ka\cos\varphi)}{H_n^{(2)}(ka\cos\varphi)}\,H_n^{(2)}(kr\sin\theta\cos\varphi)\,e^{-ikr\cos\theta\sin\varphi}\cos\varphi\,d\varphi.$$

Le point $\varphi = 0$, qui correspond à $\lambda = k$, n'est plus un point singulier pour l'intégrandum.

Nous remplaçons maintenant $H_n^{(2)}$ par son expression asymptotique de Hankel, pour $r \to \infty$:

$$(6)\qquad H_n^{(2)}(kr\sin\theta\cos\varphi) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi kr\sin\theta\cos\varphi}}\exp\left(-ikr\sin\theta\cos\varphi + in\frac{\pi}{2} + i\frac{\pi}{4}\right).$$

En reportant dans (5), nous voyons que le facteur de l'intégrandum dépendant de r est

$$e^{-ikr\sin(\varphi+\theta)}, \tag{7}$$

$1/\sqrt{r}$ peut être sorti de l'intégrale.

Nous appliquons la méthode du col à cette intégrale.

Posons

$$f(\varphi) = -ik\sin(\varphi+\theta). \tag{8}$$

Nous avons

$$f'(\varphi) = -ik\cos(\varphi+\theta). \tag{9}$$

Le seul zéro de $f'(\varphi)$, entre o et $\pi/2$, est $\varphi_0 = (\pi/2) - \theta$. C'est le seul col à considérer. Nous trouvons facilement que le chemin de plus grande pente, correspondant au maximum de la partie réelle de $f(\varphi)$, est tangent au voisinage du col à l'axe réel, sa direction étant celle des φ croissants.

La formule connue de la méthode du col nous donne alors

$$J_n \sim -i2\, e^{i(2n+1)\frac{\pi}{4}} \frac{e^{-ikr}}{r} J_n(k\rho_0\sin\theta) \frac{J_n(ka\sin\theta)}{H_n^{(2)}(ka\sin\theta)}, \tag{10}$$

la condition de rayonnement est donc bien satisfaite par l'onde secondaire.

Étudions maintenant la convergence de la série qui exprime la composante E_z du champ total, donnée par (26) de la Note précédente :

$$E_z = \frac{-iM_0}{4\pi\varepsilon\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda)\left[J_n(\rho\lambda) - \frac{J_n(a\lambda)}{H_n^{(2)}(a\lambda)} H_n^{(2)}(\rho\lambda)\right] e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda^3\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}. \tag{11}$$

A cet effet, nous calculons d'abord une expression asymptotique du terme général de cette série pour l'indice $n \to \infty$.

Nous remplaçons chaque fonction de Bessel par son expression asymptotique :

$$J_n(z) \sim \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^n}{n\,!}, \qquad H_n^{(2)}(z) \sim \frac{i}{\pi}\left(\frac{2}{z}\right)^n (n-1)\,!. \tag{12}$$

L'intégrandum du terme général de (11) s'écrit :

$$\frac{\rho_0^n(\rho^{2n}-a^{2n})}{2^{2n}(n\,!)^2\rho^n} e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda^{2n+3}\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}. \tag{13}$$

Nous posons

$$\sqrt{\lambda^2-k^2} = kt. \tag{14}$$

Il vient

$$K_n = \int_C e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda^{2n+3}\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}} = k^{2n+3} \int_\Gamma e^{-kz't}(t^2+1)^{n+1}\, dt, \tag{15}$$

où Γ désigne le contour du plan (t) formé du segment de l'axe imaginaire allant du point i à l'origine et de la partie positive de l'axe réel (de o à $+\infty$). Le point $t = 0$, qui correspond à $\lambda = k$, n'est plus singulier pour l'intégrandum.

Nous appliquons encore la méthode du col à (15), que nous écrivons

$$(16)\qquad K_n = k^{2n+3} \int_\Gamma e^{n \log(t^2+1)} (t^2+1)\, e^{-kz't}\, dt.$$

Nous posons :

$$(17)\qquad g(t) = \log(t^2+1).$$

Nous avons

$$(18)\qquad g'(t) = \frac{2t}{t^2+1}, \qquad g''(t) = -2\,\frac{(t^2-1)}{(t^2+1)^2}.$$

Un seul col en $t = 0$. Nous trouvons que le chemin de plus grande pente est dirigé en ce point suivant l'axe imaginaire négatif et nous obtenons :

$$(19)\qquad K_n \sim -i\sqrt{\frac{\pi}{n}}\, k^{2n+3}.$$

La convergence de chaque terme de la série (11) est donc très bonne, à cause du facteur $(n\,!)^{-2}$, qui figure dans (13).

D'ailleurs, pour l'indice n donné, la convergence de chaque intégrale de (11) est très bonne, à cause de l'exponentielle. En outre, pour les calculs numériques, cette intégrale peut être divisée en deux parties : la première correspondant à l'intervalle (o, k), où l'on posera $\sqrt{\lambda^2 - k^2} = ik \sin\varphi$, la seconde à l'intervalle (k, $+\infty$), où l'on posera $\lambda = k \operatorname{ch}\psi$. Le point singulier $\lambda = k$ disparaîtra ainsi de ces deux intégrales.

Traitons maintenant le cas du doublet *magnétique*. Il est très analogue à celui du doublet électrique et même, pour les conditions aux limites, un peu plus simple, puisqu'il n'y a pas de composante E_z. Nous abrégeons donc la rédaction.

Nous avons, pour le champ incident (²).

$$(20)\qquad E_{\varphi p} = i\mu\omega \frac{M_0}{4\pi} \frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{e^{-ikR}}{R}\right) = i\mu\omega \frac{M_0}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda)\, J'_n(\rho\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda^2\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2-k^2}}.$$

Nous choisissons comme fonction de Bromwich secondaire :

$$(21)\qquad V(z, \rho, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} G_n(\lambda)\, H_n^{(2)}(\rho\lambda)\, e^{-z\sqrt{\lambda^2-k^2}}\, d\lambda.$$

Il s'agit d'une onde T E, donc

$$(22)\qquad E_{\varphi s} = i\mu\omega \frac{\partial V}{\partial \rho},$$

$$(23)\qquad E_{\varphi s} = i\mu\omega \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} G_n(\lambda)\, H_n^{(2)\prime}(\rho\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \lambda\, d\lambda.$$

La condition $E_{\varphi p} + E_{\varphi s} = 0$, pour $\rho = a$, nous donne

$$(24)\qquad G_n(\lambda) = -\frac{M_0}{4\pi} J_n(\rho_0\lambda) \frac{J'_n(a\lambda)}{H_n^{(2)\prime}(a\lambda)} \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}},$$

$$(25)\qquad V(z, \rho, \varphi) = -\frac{M_0}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda) \frac{J'_n(a\lambda)}{H_n^{(2)\prime}(a\lambda)} H_n^{(2)}(\rho\lambda)\, e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}},$$

$$(26)\qquad E_\varphi = E_{\varphi p} + E_{\varphi s} = i\mu\omega \frac{M_0}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cos n\varphi \int_{C_1} J_n(\rho_0\lambda) \times \left[J'_n(\rho\lambda) - \frac{J'_n(a\lambda)}{H_n^{(2)\prime}(a\lambda)} H_n^{(2)\prime}(\rho\lambda) \right] e^{-z'\sqrt{\lambda^2-k^2}} \frac{\lambda^2\, d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}}.$$

La vérification de la condition de rayonnement à l'infini se fait de la même façon que dans le cas du doublet électrique.

De même, pour l'étude de la convergence de la série (26) qui est tout à fait analogue à celle de la série (11).

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3451.

(2) P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, Paris, 1963, p. 302.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'aberration annuelle des étoiles et l'effet Doppler en Relativité générale.* Note (*) de M. **Pierre-Yvan Gal**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Le système solaire est assimilé à un univers de Schwarzschild : le Soleil occupe le centre, le reste de l'univers étant pratiquement vide. En coordonnées de courbure t, r, θ, φ la forme quadratique fondamentale de la variété espace-temps à l'extérieur du Soleil est (avec des unités telles que $c = 1$) :

$$ds^2 = \left(1 - 2\frac{\mu}{r}\right) dt^2 - \frac{dr^2}{1 - 2\frac{\mu}{r}} - r^2\, d\theta^2 - r^2 \sin^2\theta\, d\varphi^2,$$

où $\mu = km$ (k, constante de Newton de la gravitation; m, masse du Soleil).

1. *Champ des vecteurs-impulsions du rayonnement lumineux émis par une étoile.* — Sans poser le problème de l'existence d'ondes monochromatiques en Relativité générale, on schématise le rayonnement lumineux issu d'une étoile infiniment éloignée dans la direction $\theta = \theta_0$, $\varphi = \varphi_0$ à l'aide des géodésiques isotropes qui ont une branche infinie dans cette direction.

Les équations de ces géodésiques nécessitent des fonctions elliptiques, mais comme ici, b étant le rayon du Soleil, on a

$$\frac{\mu}{r} < \frac{\mu}{b} < 2{,}2.10^{-6},$$

on a intérêt à utiliser des développements limités de puissances de μ/r. Si la direction de l'étoile est $\theta = \pi/2$, $\varphi = 0$, chaque rayon lumineux peut appartenir à une variété à deux dimensions d'équations

$$\theta = \frac{\pi}{2},$$

$$\frac{1}{r}\sqrt{1 - 2\frac{\mu}{r}} = \alpha \sin\omega \qquad (\alpha = \text{Cte}),$$

$$\varphi = \omega + 2\mu\alpha(1 - \cos\omega) + R(\omega),$$

où ω est un paramètre variant dans les intervalles $(0, \pi)$ ou $(0, -\pi)$ et où l'on peut montrer que la fonction R est du signe de ω et satisfait à

$$\text{pour } 0 < |\omega| \leq \frac{\pi}{2} : \quad 2{,}4\frac{\mu^2}{r^2}|\sin\omega| < |R| < 9{,}7\frac{\mu^2}{r^2}|\sin\omega|;$$

$$\text{pour } \frac{\pi}{2} < |\omega| \leq \pi : \qquad 5{,}8\mu^2\alpha^2 < |R| < 11{,}8\mu^2\alpha^2.$$

On dira que l'étoile est « fixe » si son vecteur-vitesse unitaire $\vec{U}_0$ a les composantes $(1, 0, 0, 0)$ par rapport au repère naturel tangent. La fréquence d'émission des photons est ν_0 si leur vecteur-impulsion $\vec{p}_0$ au

départ de l'étoile correspond à une énergie d'émission $\vec{U}_0.\vec{p}_0 = h\nu_0$, où h est la constante de Planck. Le long de chaque rayon lumineux on obtient à partir de $\vec{p}_0$ le vecteur-impulsion $\vec{p}$ tangent au rayon par transport parallèle.

On peut donner les développements limités de puissances de μ/r des composantes du vecteur $\vec{P} = \vec{p}/h\nu_0$ en tout point où passe un rayon. Au point de coordonnées $x^0 = t$, $x^1 = r$, $x^2 = \theta = \pi/2$, $x^3 = \varphi$ on trouve les composantes contravariantes suivantes par rapport au repère naturel tangent $\{\vec{e}_0, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$:

$$P^0 = 1 + 2\frac{\mu}{r} + \Delta P^0,$$

$$P^1 = -\cos\varphi - 2\frac{\mu}{r}(1 - \cos\varphi) + \Delta P^1,$$

$$P^2 = 0,$$

$$P^3 = \frac{\sin\varphi}{r}\left(1 + \frac{\mu}{r}\frac{1 - \cos\varphi}{1 + \cos\varphi}\right) + \frac{\Delta P^3}{r}.$$

Si $|\varphi|$ est compris par exemple entre 0° et 179°45', on peut donner les majorations suivantes :

$$4\frac{\mu^2}{r^2} < \Delta P^0 < 4{,}000\,02\frac{\mu^2}{r^2},$$

pour $0 < |\varphi| \leq 90°$: $\quad |\Delta P^1| < 10{,}7\frac{\mu^2}{r^2}\sin^2\varphi$, $\quad |\Delta P^3| < 13{,}2\frac{\mu^2}{r^2}|\sin\varphi|$;

pour $90° < |\varphi| \leq 179°45'$: $\quad |\Delta P^1| < 29{,}8\frac{\mu^2}{r^2\sin^2\varphi}$, $\quad |\Delta P^3| < 37{,}8\frac{\mu^2}{r^2|\sin^3\varphi|}$.

2. *L'orbite terrestre.* — On assimile l'orbite terrestre à une géodésique orientée dans le temps, la coordonnée r variant entre deux extrémums r_1 et r_2. En faisant des développements limités de puissances de μ/r, si l'on appelle e et a l'excentricité et le demi-grand axe de l'ellipse qui aurait r_1 et r_2 comme distances périhélique et aphélique et si l'on pose $d = a(1 - e^2)$, on montre que la trajectoire terrestre peut appartenir à la variété à deux dimensions d'équations

$$\theta = \frac{\pi}{2},$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + e\cos\omega'}{d},$$

$$\varphi - \tilde{\omega} = \omega' + \frac{\mu}{d}(3\omega' + e\sin\omega') + S(\omega') \qquad (\tilde{\omega} = \text{Cte}),$$

où le paramètre ω' peut varier de $-\infty$ à $+\infty$; on peut montrer que la fonction S est du signe de ω' et satisfait dans le cas de l'orbite terrestre aux inégalités

$$13{,}3\,|\varphi - \tilde{\omega}|\frac{\mu^2}{d^2} < |S| < 13{,}7\,|\varphi - \tilde{\omega}|\frac{\mu^2}{d^2},$$

où $(\varphi - \tilde{\omega})$ varie entre $-\infty$ et $+\infty$.

3. *Position et fréquence apparentes d'une étoile quelconque.* — Un observateur terrestre est assimilé à un point M décrivant la géodésique précédente. Soit $\vec{U}$ son vecteur-vitesse unitaire et H le 3-plan orthogonal à $\vec{U}$.

L'observateur est supposé connaître le 2-plan P intersection avec H du 3-plan tangent en M à la variété $\theta = \pi/2$ et la direction de la vitesse relative $\vec{v}_0$ du point « fixe » M_0 (de coordonnées r, θ, φ constantes) coïncidant avec M ($\vec{v}_0$, défini comme la projection sur H du vecteur-vitesse unitaire $\vec{U}_0$ de M_0, appartient à P).

Appelons χ l'angle (mesuré avec le même sens + que φ) de $\vec{e}_3$ avec la vitesse relative $\vec{v}$ de M par rapport à M_0 (composante de $\vec{U}$ orthogonale à $\vec{U}_0$). Nous choisissons dans H le repère orthonormé formé des vecteurs suivants : $\vec{e}_{(3)}$ parallèle à $\vec{e}_2$ et de sens opposé; dans P les vecteurs $\vec{e}_{(1)}$ et $\vec{e}_{(2)}$ déduits de $\vec{v}_0$ par rotations autour de $\vec{e}_{(3)}$ d'angles respectifs $(\pi/2 - \varphi - \chi)$ et $(\pi - \varphi - \chi)$. Nous complétons ce repère par $\vec{e}_{(0)} = \vec{U}$.

Pour une étoile située dans une direction quelconque $\theta = \theta_0$, $\varphi = \varphi_0$ nous avons calculé les composantes contravariantes de $\vec{P}$ en M par rapport au repère ci-dessus et les composantes du vecteur unitaire $\vec{u}$ parallèle à la projection de $\vec{P}$ sur H et de sens contraire. $P^{(0)}$ fournit la fréquence ν observée et $\vec{u}$ donne la direction apparente de l'étoile.

Ces composantes se présentent comme des développements limités de puissances de $\sqrt{\mu/d}$ que nous avons poussés à l'ordre 3 inclus en cherchant de quelles formes peuvent être les majorants des termes complémentaires.

4. *Corrections relativistes au calcul classique de la fréquence et de la position apparentes d'une étoile.* — Les expressions trouvées pour ν et $\vec{u}$ permettent d'étudier la variation de la fréquence apparente pour une étoile et les variations des positions apparentes *relatives* de *plusieurs* étoiles au cours d'une année, et ceci indépendamment du choix des vecteurs $\vec{e}_{(i)}$ $(i = 1, 2, 3)$.

Nous voudrions de plus avoir une idée des corrections relativistes au calcul classique de la fréquence et de la position apparentes d'*une* étoile.

En Mécanique classique, dans un système de coordonnées sphériques $x^1 = r$, $x^2 = \theta$, $x^3 = \varphi$ de pôle le Soleil, nous prenons pour l'orbite terrestre l'ellipse du plan $\theta = \pi/2$, de foyer le Soleil, où le rayon r a mêmes extrémums que dans l'orbite relativiste précédente et le périhélie la longitude $\varphi = \tilde{\omega}$.

Pour chaque position M de la Terre nous définissons le repère $\{\vec{e}_{(i)}\}$ par la même phrase qu'au 3ᵉ alinéa du paragraphe 3, $\vec{e}_2$ et $\vec{e}_3$ étant des vecteurs du repère naturel en M lié aux coordonnées x^i, P étant le plan

$\theta = \pi/2$, M_0, $\vec{\nu}_0$, χ, $\vec{\nu}$ étant définis eux aussi comme au paragraphe 3. Les directions de ces $\vec{e}_{(i)}$ sont fixes : ce sont celles des axes $(\theta = \pi/2,\ \varphi = 0)$, $(\theta = \pi/2,\ \varphi = \pi/2)$ et $\theta = 0$.

En Mécanique classique et en Relativité nous considérons une étoile de mêmes coordonnées θ_0, φ_0, une même fréquence d'émission ν_0 et nous comparons pour une même valeur de la longitude terrestre φ les fréquences apparentes classique et relativiste ν_c et ν_r et, après identification des deux repères $\{\vec{e}_{(i)}\}$, les vecteurs unitaires $\vec{u}_c$ et $\vec{u}_r$ qui donnent la direction apparente de l'étoile.

Nous convenons donc que les résultats du paragraphe 3 représentent les mesures terrestres de fréquence et de position apparentes déjà corrigées respectivement de l'effet Doppler et de l'aberration dus à la rotation diurne de la Terre, ainsi que de la réfraction atmosphérique et des effets de la précession des équinoxes, de la nutation et des perturbations du mouvement de la Terre par la Lune et les grosses planètes.

Si l'on utilise les longitude et latitude héliocentriques β et γ de l'étoile ($\beta = \varphi_0$, $\gamma = \pi/2 - \theta_0$; valeurs apparentes : β_c, β_r, γ_c, γ_r) et la longitude écliptique $\odot$ du Soleil ($\odot = \pi + \varphi$), on trouve les corrections suivantes :

$$\frac{\nu_r - \nu_c}{\nu_0} = \frac{\mu}{d}\Big\{ 1 + \frac{1}{2}\cos^2\gamma \sin^2(\beta - \odot) + e[\cos^2\gamma \sin(\tilde{\omega} - \beta)\sin(\beta - \odot) - \cos(\tilde{\omega} - \odot)] + \frac{1}{2}e^2\cos^2\gamma\sin^2(\tilde{\omega} - \beta)\Big\} + \delta_0,$$

$$(\beta_r - \beta_c)\cos\gamma = \frac{\mu}{d}\Big\{\frac{1}{2}\cos\gamma\sin(\beta - \odot)\cos(\beta - \odot) + 2\frac{\sin(\beta - \odot)}{1 - \cos\gamma\cos(\beta - \odot)} - e\Big[\frac{1}{2}\cos\gamma\sin(2\beta - \odot - \tilde{\omega}) + 2\frac{\sin(\beta - \odot)\cos(\tilde{\omega} - \odot)}{1 - \cos\gamma\cos(\beta - \odot)}\Big] - \frac{1}{2}e^2\cos\gamma\sin(\tilde{\omega} - \beta)\cos(\tilde{\omega} - \beta)\Big\} + \delta_1,$$

$$\gamma_r - \gamma_c = \frac{\mu}{d}\sin\gamma\Big\{ -\frac{1}{2}\cos\gamma\sin^2(\beta - \odot) + 2\frac{\cos(\beta - \odot)}{1 - \cos\gamma\cos(\beta - \odot)} - e\Big[\cos\gamma\sin(\tilde{\omega} - \beta)\sin(\beta - \odot) + 2\frac{\cos(\beta - \odot)\cos(\tilde{\omega} - \odot)}{1 - \cos\gamma\cos(\beta - \odot)}\Big] - \frac{1}{2}e^2\cos\gamma\sin^2(\tilde{\omega} - \beta)\Big\} + \delta_2.$$

On peut donner des majorants de δ_0, δ_1, δ_2 en fonction de $|\varphi - \tilde{\omega}|$ et de la distance angulaire apparente ε séparant l'étoile du Soleil. Dans le cas de l'orbite terrestre, pour $|\varphi - \tilde{\omega}| < 20\pi$ et $\varepsilon > 60^\circ$

$$|\delta_0| < 10^{-11}, \quad |\delta_1| < \left(2{,}4 + \frac{2{,}2}{\cos\gamma}\right) \times 0'',000\,001, \quad |\delta_2| < (12 + 2{,}2\,|\mathrm{tg}\,\gamma|) \times 0'',000\,001.$$

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(15, *rue de la Tour d'Auvergne, Paris*, 9[e].)

RELATIVITÉ. — *Équations du champ gravitationnel en interaction avec une onde matérielle de spin 1/2 ou 3/2.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Recherche, par une méthode variationnelle, des équations du champ de gravitation en interaction avec une onde matérielle de spin 1/2 ou 3/2. Forme hydrodynamique des équations du champ.

1. *Préliminaires géométriques* [(1) à (4)]. — *a.* Sur une variété V_4, à quatre dimensions, munie d'une métrique $g_{(\alpha)(\beta)}$, hyperbolique normale et de signature-2, on considère un champ de tétrapodes orthonormés θ_α de composantes $\theta^{(\beta)}_\alpha$. Les $g^{(\alpha)(\beta)}$ et les $\theta^\lambda_{(\mu)}$ sont définis par

$$(1.1)\qquad g^{(\alpha)(\beta)} g_{(\alpha)(\rho)} = \delta^\beta_\rho; \qquad \theta^{(\alpha)}_\lambda \theta^\lambda_{(\mu)} = \delta^\alpha_\mu.$$

Il en résulte les relations

$$(1.2)\qquad g^{(\alpha)(\beta)} = \eta^{\rho\mu}\theta^{(\alpha)}_\rho \theta^{(\beta)}_\mu \qquad (\eta^{00} = +1;\ \eta^{ij} = -1;\ i, j = 1, 2, 3),$$

$$(1.3)\qquad \theta = \text{dét}\ \theta^\lambda_{(\mu)} = \sqrt{-\ \text{dét}\ g_{(\alpha)(\beta)}} \neq 0.$$

b. V_4 est munie d'une connexion euclidienne $\omega = (\omega^\alpha{}_\beta)$ dont les coefficients sont $C^\alpha{}_{\beta\gamma}$ par rapport aux repères orthonormés θ_ρ. Si l'on pose

$$(1.4)\qquad C^\alpha{}_{\beta(\lambda)} = C^\alpha{}_{\beta\mu}\theta^\mu_{(\lambda)},$$

le tenseur de courbure de la connexion ω a pour expression

$$(1.5)\qquad R^\alpha{}_{\beta,(\lambda)(\mu)} = \partial_{(\lambda)} C^\alpha{}_{\beta(\mu)} - \partial_{(\mu)} C^\alpha{}_{\beta(\lambda)} + C^\alpha{}_{\tau(\lambda)} C^\tau{}_{\beta(\mu)} - C^\alpha{}_{\tau(\mu)} C^\tau{}_{\beta(\lambda)}.$$

La courbure scalaire de cette connexion a pour valeur

$$(1.6)\qquad R = R^\alpha{}_{\beta,(\lambda)(\mu)} \eta^{\beta\gamma} \theta^{(\lambda)}_\alpha \theta^{(\mu)}_\gamma.$$

c. On suppose que la variété V_4 admet des champs spinoriels. $\overline{\psi}$ (resp. $\overline{\chi}_\mu$) désigne l'adjoint de Dirac du 1-spineur ψ (resp. du 1-vecteur, 1-spineur χ_μ).

Les matrices standard de Dirac γ_α satisfont les équations

$$(1.7)\qquad \gamma_\alpha\gamma_\beta + \gamma_\beta\gamma_\alpha = -2\eta_{\alpha\beta} I$$

$$(1.8)\qquad \tilde{\gamma}_\alpha = -\eta_{\alpha\alpha}\gamma_\alpha$$

A la connexion ω, on associe la connexion spinorielle canonique σ définie par la matrice

$$(1.9)\qquad \sigma = -\frac{1}{4}\omega^\alpha{}_\beta \gamma_\alpha \gamma^\beta \qquad (\gamma^\beta = \eta^{\beta\rho}\gamma_\rho).$$

∇_μ désigne l'opérateur de dérivation covariante relatif à σ. Pour un p-tenseur, 1-spineur Ω, on a

$$(1.10)\qquad \overline{\gamma^\alpha\Omega} = -\overline{\Omega}\gamma^\alpha; \qquad \overline{\nabla_\mu\Omega} = \nabla_\mu\overline{\Omega}; \qquad \overline{\gamma^\alpha\gamma^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta\Omega} = \gamma^\alpha\gamma^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta\overline{\Omega}.$$

2. Une méthode variationnelle [(1), (4)] permet d'obtenir les équations du champ gravitationnel $g_{(\alpha)(\beta)}$ en interaction avec une onde matérielle représentée par le 1-spineur ψ (resp. χ_μ). Les $\theta^{(\alpha)}_\beta$ définissent, par l'intermédiaire de (1.2) une métrique $g_{(\alpha)(\beta)}$ pour laquelle ils forment un repère orthonormé. On varie les variables indépendantes θ, $\overline{\psi}$, ψ (resp. $\overline{\chi}_\mu$, χ_μ) et $C^\alpha{}_{\beta(\lambda)}$ en supposant que leurs variations sont nulles sur le bord du domaine d'intégration.

3. *La théorie de Dirac* (spin 1/2) (2). — On considère une onde matérielle représentée par 1-spineur ψ contravariant.

a. Le lagrangien ($m > 0$ et a sont des constantes)

$$\mathcal{L} = \theta\left[R + a\left(\theta^{(\mu)}_\alpha \nabla_{(\mu)}\overline{\psi}\gamma^\alpha\psi - \overline{\psi}\gamma^\alpha\theta^{(\mu)}_\alpha\nabla_{(\mu)}\psi + 2m\overline{\psi}\psi\right)\right] \tag{3.1}$$

donne les équations du champ

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\overline{\psi}} \equiv 2a\theta[-\gamma^\alpha\nabla_\alpha\psi + m\psi] = 0, \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi} \equiv 2a\theta[\nabla_\alpha\overline{\psi}\gamma^\alpha + m\overline{\psi}] = 0, \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\theta^{(\mu)}_\alpha} \equiv \theta\big[&2R^{\alpha\beta}{}_{,(\mu)(\nu)}\theta^{(\nu)}_\beta - \theta^\alpha_{(\mu)}R + a\left(\nabla_{(\mu)}\overline{\psi}\gamma^\alpha\psi - \overline{\psi}\gamma^\alpha\nabla_{(\mu)}\psi\right)\\ &- a\theta^\alpha_{(\mu)}\left(\nabla_\sigma\overline{\psi}\gamma^\sigma\psi - \overline{\psi}\gamma^\sigma\nabla_\sigma\psi + 2m\overline{\psi}\psi\right)\big] = 0.\end{aligned} \tag{3.4}$$

Après multiplication par $\theta^{(\mu)}_\rho \eta_{\alpha\lambda}$, et compte tenu des équations de Dirac (3.2) et (3.3), l'équation (3.4) devient

$$R_{\lambda\rho} - \frac{1}{2}\eta_{\lambda\rho}R + \frac{a}{2}(\nabla_\rho\overline{\psi}\gamma_\lambda\psi - \overline{\psi}\gamma_\lambda\nabla_\rho\psi) = 0. \tag{3.5}$$

La variation de $C^{\alpha\beta}{}_{(\rho)}$ donne enfin : ($\gamma^{(\rho)} = \theta^{(\rho)}_\mu\gamma^\mu$),

$$\begin{aligned}&\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial C^{\alpha\beta}{}_{(\rho)}} - \frac{1}{2}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial C^{\alpha\lambda}{}_{(\mu)}}\theta^\lambda_{(\mu)}\theta^{(\rho)}_\beta + \frac{1}{2}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial C^{\beta\lambda}{}_{(\mu)}}\theta^\lambda_{(\mu)}\theta^{(\rho)}_\alpha\\ &\equiv \theta\big[-\theta^{(\mu)}_\alpha\partial_{(\mu)}\theta^{(\rho)}_\beta + \theta^{(\mu)}_\beta\partial_{(\mu)}\theta^{(\rho)}_\alpha + C^\lambda{}_{\beta(\mu)}\theta^{(\rho)}_\lambda\theta^{(\mu)}_\alpha - C^\lambda{}_{\alpha(\mu)}\theta^{(\rho)}_\lambda\theta^{(\mu)}_\beta\\ &\quad + \frac{a}{4}(\overline{\psi}\gamma_\alpha\gamma_\beta\gamma^{(\rho)}\psi + \overline{\psi}\gamma^{(\rho)}\gamma_\alpha\gamma_\beta\psi) + \frac{a}{4}(\theta^{(\rho)}_\beta\overline{\psi}\gamma_\alpha\psi - \theta^{(\rho)}_\alpha\overline{\psi}\gamma_\beta\psi)\big] = 0.\end{aligned} \tag{3.6}$$

De (3.2) et de (3.3), on déduit que ψ et $\overline{\psi}$ satisfont l'équation de Klein-Gordon

$$\gamma^\alpha\gamma^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta\psi - m^2\psi = 0. \tag{3.7}$$

et que le vecteur courant $\overline{\psi}\gamma^\alpha\psi$ est conservatif.

b. Les identités de Pauli (5) permettent de donner une représentation hydrodynamique des équations du champ (6).

4. *La théorie de Rarita-Schwinger* (spin 3/2) (2). — L'onde matérielle est alors représentée par un vecteur, 1-spineur contravariant $\chi_\rho{}^a$, le cadre géométrique étant toujours celui qui a été défini au premier paragraphe.

a. Un double principe variationnel appliqué aux lagrangiens

$$\mathcal{L}_1 \equiv \theta[\mathrm{R} + a(\nabla_\tau \overline{\chi}^\alpha \gamma^\tau \chi_\alpha - \overline{\chi}^\alpha \gamma^\tau \nabla_\tau \chi_\alpha + 2m\overline{\chi}^\alpha \chi_\alpha)], \tag{4.1}$$

$$\mathcal{L}_2 \equiv \theta[\overline{\chi}^\alpha \gamma_\alpha \gamma^\beta \chi_\beta] \qquad (m > 0 \text{ et } a \text{ constantes}) \tag{4.2}$$

donne les équations du champ

$$\frac{\delta \mathcal{L}_1}{\delta \overline{\chi}^\alpha} \equiv 2a\theta[-\gamma^\tau \nabla_\tau \chi_\alpha + m\chi_\alpha] = 0 \tag{4.3}$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}_1}{\delta \chi_\alpha} \equiv 2a\theta[\nabla_\tau \overline{\chi}^\alpha \gamma^\tau + m\overline{\chi}^\alpha] = 0, \tag{4.4}$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}_1}{\delta \theta_\alpha^{(\mu)}} \equiv \theta\big[2\mathrm{R}^{\alpha\beta}{}_{,(\mu)(\nu)}\theta_\beta^{(\nu)} - \theta_{(\mu)}^\alpha \mathrm{R} + a(\nabla_{(\mu)}\overline{\chi}^\tau \gamma^\alpha \chi_\tau - \overline{\chi}^\tau \gamma^\alpha \nabla_{(\mu)}\chi_\tau) \\ - a\theta_{(\mu)}^\alpha(\nabla_\tau \overline{\chi}^\beta \gamma^\tau \chi_\beta - \overline{\chi}^\beta \gamma^\tau \nabla_\tau \chi_\beta + 2m\overline{\chi}^\beta \chi_\beta\big] = 0. \tag{4.5}$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}_2}{\delta \overline{\chi}^\alpha} \equiv \theta \gamma_\alpha \gamma^\beta \chi_\beta = 0 \tag{4.6}$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}_2}{\delta \chi_\alpha} \equiv \theta \overline{\chi}^\beta \gamma_\beta \gamma^\alpha = 0, \tag{4.7}$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}_2}{\delta \theta_\alpha^{(\mu)}} \equiv -a\theta_\alpha^{(\mu)} \chi^\tau \gamma_\tau \gamma^\beta \chi_\beta = 0. \tag{4.8}$$

Après multiplication par $\theta_\rho^{(\mu)} \eta_{\alpha\lambda}$, et compte tenu de (4.3) et de (4.4,) l'équation (4.5) devient

$$\mathrm{R}_{\lambda\rho} - \frac{1}{2}\eta_{\lambda\rho}\mathrm{R} + \frac{a}{2}(\nabla_\rho \overline{\chi}^\tau \gamma_\lambda \chi_\tau - \overline{\chi}^\tau \gamma_\lambda \nabla_\rho \chi_\tau)] = 0. \tag{4.9}$$

De (4.6) et de (4.7) il résulte que

$$\gamma^\beta \chi_\beta = 0; \tag{4.10}$$

$$\overline{\chi}^\beta \gamma_\beta = 0 \tag{4.11}$$

et l'équation (4.8) est une conséquence de (4.10) et de (4.11). Des équations (4.3) et (4.10) d'une part, de (4.4) et (4.11) d'autre part, il résulte que, grâce à (1.7)

$$\nabla_\tau \chi^\tau = 0 \tag{4.12}$$

$$\nabla_\tau \overline{\chi}^\tau = 0. \tag{4.13}$$

Enfin, la variation de $\mathrm{C}^{\alpha\beta}{}_{(\rho)}$ conduit à l'équation

$$\theta_\beta^{(\mu)}\partial_{(\mu)}\theta_\alpha^{(\rho)} - \theta_\alpha^{(\mu)}\partial_{(\mu)}\theta_\beta^{(\rho)} + \mathrm{C}^\lambda{}_{\beta(\mu)}\theta_\lambda^{(\rho)}\theta_\alpha^{(\mu)} - \mathrm{C}^\lambda{}_{\alpha(\mu)}\theta_\lambda^{(\rho)}\theta_\beta^{(\mu)} \\ + \frac{a}{4}[\overline{\chi}^\tau \gamma_\alpha \gamma_\beta \gamma^{(\rho)}\chi_\tau + \overline{\chi}^\tau \gamma^{(\rho)}\gamma_\alpha \gamma_\beta \chi_\tau + \theta_\beta^{(\rho)}\overline{\chi}^\tau \gamma_\alpha \chi_\tau - \theta_\alpha^{(\rho)}\overline{\chi}^\tau \gamma_\beta \chi_\tau] \\ + a[\overline{\chi}_\beta \gamma^{(\rho)}\chi_\alpha - \overline{\chi}_\alpha \gamma^{(\rho)}\chi_\beta] = 0. \tag{4.14}$$

De (4.3) et de (4.4), on déduit que χ_τ et $\overline{\chi}_\tau$ satisfont l'équation de Klein-Gordon

$$\gamma^\alpha \gamma^\beta \nabla_\alpha \nabla_\beta \chi_\tau - m^2 \chi_\tau = 0 \tag{4.15}$$

et que le vecteur courant $\overline{\chi}^\tau \gamma^\alpha \chi_\tau$ est conservatif.

b. Les identités de Pauli (5) permettent de donner une représentation (6) hydrodynamique des équations du champ.

5. Le tenseur canonique d'impulsion-énergie

$$T_{\alpha\beta} = a(\overline{\psi}\gamma_\alpha \nabla_\beta \psi - \nabla_\beta \overline{\psi} \gamma_\alpha \psi)$$

d'une onde matérielle douée de spin n'étant pas symétrique, nous avons été conduit à étudier l'interaction de cette onde avec un champ gravitationnel en prenant pour cadre géométrique une variété différentiable à quatre dimensions munie d'une connexion euclidienne de façon que le tenseur de Ricci de cette connexion ne soit pas symétrique. Mais la composante T_{44} du tenseur canonique d'impulsion-énergie qui donne la densité d'énergie n'est pas nécessairement définie positive. Si l'on suppose *a priori* que la connexion ω est riemannienne, il faut supprimer les termes en a dans les équations (4.13) et (3.6). En outre, puisque $R_{\underset{\vee}{\lambda\rho}} \equiv 0$, les équations (3.5) et (4.9) montrent que la partie antisymétrique du tenseur d'énergie-impulsion est nulle.

M. O. Costa de Beauregard nous a suggéré l'idée de ce travail (7).

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) H. Weyl, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, Washington, 15, 1929; *Z. Phys.*, 56, 1929; *Phys. Rev.*, 77, 1950.

(2) A. Lichnerowicz, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 92, 1964.

(3) Tran Van Tran, *Comptes rendus*, 253, 1962, p. 2320.

(4) D. W. Sciama, *Recent developments in General Relativity*, 1962, p. 415-439.

(5) Pauli, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 6, 1936.

(6) Takabayasi, *Prog. theor. Phys.*, suppl. 4, 1957.

(7) O. Costa de Beauregard, *Thèse*, Paris, 1943.

(*Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les représentations hydrodynamique et thermodynamique des milieux élastiques en Relativité générale.* Note de M. **Jean-François Bennoun**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On construit une représentation des milieux élastiques compatible avec la Relativité générale.

Dans la construction d'une théorie relativiste de l'élasticité ([1]), nous adoptons le point de vue de Synge ([2]) qui supprime les difficultés liées à la définition d'*un état de référence naturel* du milieu.

1. *a.* Nous considérons dans cette première partie les équations d'Einstein du cas intérieur avec un tenseur d'impulsion-énergie de type *normal* :

$$(1.1)\qquad (-g)^{\frac{1}{2}} S^{\alpha\beta} = \rho u^\alpha u^\beta - \theta^{\alpha\beta}; \qquad u^\alpha = \frac{dx^\alpha}{ds}, \qquad u_\alpha u^\alpha = 1, \qquad \theta^{\alpha\beta} u_\alpha = 0,$$

où $ds^2 = g_{\alpha\beta}(x)\, dx^\alpha\, dx^\beta$ désigne la métrique — supposée de classe C^1-C^3 par morceaux — dont on a muni la variété riemannienne de base V_4 et $g = \text{dét}(g_{\alpha\beta})$, $S^{\alpha\beta}$ est le tenseur d'Einstein de V_4, u^α le vecteur vitesse d'univers, $(-g)^{-1/2}\rho$ la densité de matière et $(-g)^{-1/2}\theta^{\alpha\beta}$ le tenseur des contraintes du milieu.

Le tenseur d'impulsion-énergie doit satisfaire aux quatre équations de conservation, conséquences des identités de Bianchi :

$$(1.2\,a)\qquad \mathcal{L}\rho = -\frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta}\mathcal{L}h_{\alpha\beta}; \qquad h_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - u_\alpha u_\beta, \qquad h_{\alpha\beta}u^\alpha = 0;$$

$$(1.b)\qquad (-g)^{\frac{1}{2}}\dot{u}_\alpha = (-g)^{\frac{1}{2}} f_\alpha; \qquad f_\alpha = \rho^{-1}[\nabla_\beta \theta_\alpha{}^\beta]^*;$$

$h_{\alpha\beta}$ est la métrique de l'espace associé au milieu élastique; ∇ désigne la dérivée covariante relative à la métrique $g_{\alpha\beta}$ et le signe $\cdot$ la dérivée absolue le long d'une ligne d'univers $(u^\alpha\nabla_\alpha)$; $\mathcal{L}$ est l'opérateur dérivée de Lie par le champ de vecteurs u^α; enfin la notation $[\ \ ]^*$ indique la partie spatiale, c'est-à-dire orthogonale à u^α, de l'expression située entre crochets.

Nous supposons, d'autre part, que les *équations d'état* du milieu sont déductibles de la donnée d'une *densité d'énergie élastique* (par unité de volume) $(-g)^{-1/2}E$, fonction scalaire de classe C^0-C^2 p. m. des *variables d'état* indépendantes $h_{\alpha\beta}$, dont le taux de variation au cours de l'évolution de ce milieu est *défini* par

$$(1.3)\qquad \mathcal{L}E = -\frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta}\mathcal{L}h_{\alpha\beta}.$$

L'équation (1.3) devant être vérifiée identiquement entraîne les équations cherchées

$$(1.4)\qquad \theta^{\alpha\beta} = -2\left[\frac{\partial E}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^*$$

intégrables à condition que

$$\left[\frac{\partial\theta^{\alpha\beta}}{\partial h_{\gamma\delta}}\right]^* = \left[\frac{\partial\theta^{\gamma\delta}}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^*, \tag{1.5}$$

ces dernières relations assurant du même coup l'intégrabilité des équations

$$\left[\frac{\partial\rho}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^* = -\frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta} \tag{1.6}$$

provenant de (1.2 *a*), et de l'hypothèse que $(-g)^{-1/2}\rho$ ne dépend que des $h_{\alpha\beta}$.

Nous partons de cette description des *états* du milieu pour construire une représentation des *états variés* de ce milieu.

b. Considérons ainsi les équations obtenues par variation de (1.4) :

$$[\mathcal{L}\theta^{\alpha\beta}]^* = \frac{1}{2} C^{\alpha\beta\gamma\delta}\mathcal{L}h_{\gamma\delta}, \tag{1.7}$$

où $(-g)^{-1/2}C^{\alpha\beta\gamma\delta} = -4(-g)^{-1/2}[\partial^2 E/\partial h_{\alpha\beta}\partial h_{\gamma\delta}]^*$ désigne le *tenseur module d'élasticité* caractéristique du milieu, ne possédant que 21 composantes indépendantes à cause des conditions de symétrie

$$C^{\alpha\beta\gamma\delta} = C^{(\alpha\beta)(\gamma\delta)}; \qquad C^{\alpha\beta\gamma\delta} = C^{\gamma\delta\alpha\beta} \tag{1.8}$$

imposées par les équations d'état (1.4) et leurs conditions d'intégrabilité, et soumis d'autre part aux 70 conditions différentielles

$$\left[\frac{\partial C^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\partial h_{\rho\sigma}}\right]^* = \left[\frac{\partial C^{\alpha\beta\rho\sigma}}{\partial h_{\gamma\delta}}\right]^* \tag{1.9}$$

assurant l'intégrabilité de (1.7).

Le groupe des équations (1.7), avec l'ensemble des conditions (1.8) et (1.9), constituent une représentation des milieux élastiques en accord avec les principes de la théorie de la gravitation d'Einstein.

2. *a*. Cette théorie ne concerne que les milieux élastiques isothermes et sans conduction de chaleur; il est souhaitable de la généraliser sous des hypothèses moins restrictives.

Considérons ainsi les équations d'Einstein du cas intérieur avec un tenseur d'impulsion-énergie du type d'Eckart ([3]), de forme *non normale* à cause de l'introduction du *vecteur courant de chaleur* $(-g)^{-1/2}q^\alpha$:

$$(-g)^{\frac{1}{2}}S^{\alpha\beta} = \rho u^\alpha u^\beta - 2u^{(\alpha}q^{\beta)} - \theta^{\alpha\beta}; \qquad u_\alpha u^\alpha = 1, \qquad u_\alpha q^\alpha = 0, \qquad \theta^{\alpha\beta}u_\alpha = 0. \tag{2.1}$$

Le caractère de conservation du tenseur d'impulsion-énergie entraîne

$$\mathcal{L}\rho = -\frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta}\mathcal{L}h_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha q^\alpha - q^\alpha \dot{u}_\alpha, \tag{2.2 a}$$

$$(-g)^{\frac{1}{2}}\dot{u}_\alpha = (-g)^{\frac{1}{2}}f_\alpha + \mathcal{L}q_\alpha + 2q_\beta\Omega_\alpha{}^\beta, \tag{2.2 b}$$

où $\Omega_{\alpha\beta} = u_\lambda\partial^*_{[\alpha}(u_{\beta]}u^\lambda)$ est le *tenseur tourbillon* attaché au milieu, les autres notations gardant la même signification que dans le paragraphe 1.

Posons les postulats d'une représentation thermodynamique des milieux élastiques strictement analogue à la théorie classique.

(i) Il existe une *densité d'énergie libre* $(-g)^{-1/2}\mathrm{F}$, dont le taux de variation au cours de l'évolution du milieu est *défini* par

$$\mathcal{L}\mathrm{F} = -\frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta}\mathcal{L}h_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha q^\alpha - q^\alpha \dot{u}_\alpha - \mathcal{L}(\mathrm{TS}), \tag{2.3}$$

où les scalaires $(-g)^{-1/2}\mathrm{S}$ et T désignent respectivement la *densité d'entropie* et le *champ de températures* du milieu; T est supposé strictement positif.

La justification des termes du second membre de (2.3) caractérisant le taux de variation du flux de chaleur se trouve dans l'examen de (2.2 *a*).

(ii) Le milieu élastique évolue conformément au *second principe de la thermodynamique* [3] :

$$\int (\mathcal{L}\mathrm{S} - \nabla_\alpha(\mathrm{T}^{-1}q^\alpha)\, d^4x \geqq 0. \tag{2.4}$$

(iii) Les *grandeurs d'état* $(-g)^{-1/2}\rho$, $(-g)^{-1/2}\mathrm{F}$ et $(-g)^{-1/2}\mathrm{S}$ sont fonctions de classe C^0-C^2 p. m. des *variables d'état* indépendantes $h_{\alpha\beta}$ et T, soumises aux mêmes conditions de différentiabilité.

α. Ces hypothèses entraînent d'une part les *équations d'état* du milieu :

$$\left[\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^* = -\frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta}, \tag{2.5 a}$$

$$\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial \mathrm{T}} = -\mathrm{S} \tag{2.5 b}$$

et, d'autre part, après usage de (2.2), l'inégalité décrivant la *propagation du flux de chaleur*

$$\int \mathrm{T}^{-1}q^\alpha(\partial^*_\alpha \operatorname{Log}\mathrm{T} - f_\alpha)\, d^4x - \frac{1}{2}\int (\rho\mathrm{T})^{-2}q^\alpha q^\beta \mathcal{L}(\rho\mathrm{T}h_{\alpha\beta})\, d^4x \geqq 0, \tag{2.6}$$

l'intégrabilité de (2.5) imposant les conditions

$$\left[\frac{\partial\theta^{\alpha\beta}}{\partial h_{\gamma\delta}}\right]^* = \left[\frac{\partial\theta^{\gamma\delta}}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^*, \tag{2.7 a}$$

$$\left[\frac{2\,\partial \mathrm{S}}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^* = \frac{\partial\theta^{\alpha\beta}}{\partial \mathrm{T}}. \tag{2.7 b}$$

β. Des relations (2.3) à (2.5), on déduit l'équation

$$\mathcal{L}\rho = \mathrm{T}\mathcal{L}\mathrm{S} - \frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta}\mathcal{L}h_{\alpha\beta}, \tag{2.8}$$

conséquence des *deux principes de la thermodynamique*; elle entraîne sous les hypothèses faites :

$$\left[\frac{\partial\rho}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^* = \mathrm{T}\left[\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^* - \frac{1}{2}\theta^{\alpha\beta}, \tag{2.9 a}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial \mathrm{T}} = \mathrm{T}\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{T}}, \tag{2.9 b}$$

ces équations étant bien intégrables en vertu des conditions d'intégrabilité (2.7) des équations d'état (2.5), ce qui assure la cohérence de la définition de la densité d'énergie libre.

b. Par variation des équations d'état (2.5), nous obtenons le groupe d'*équations de liaison* suivant :

$$[\mathcal{L}\theta^{\alpha\beta}]^{*} = \frac{1}{2} C^{\alpha\beta\gamma\delta}\mathcal{L}h_{\gamma\delta} + L'^{\alpha\beta}\frac{\dot{T}}{T}, \tag{2.10 a}$$

$$T\mathcal{L}S = \frac{1}{2} L''^{\alpha\beta}\mathcal{L}h_{\alpha\beta} + C\frac{\dot{T}}{T}, \tag{2.10 b}$$

l'équivalence de cette représentation avec la précédente imposant

$$C^{\alpha\beta\gamma\delta} = C^{(\alpha\beta)(\gamma\delta)}; \qquad C^{\alpha\beta\gamma\delta} = C^{\gamma\delta\alpha\beta}, \tag{2.11 a}$$

$$L'^{\alpha\beta} = L''^{\alpha\beta}, \tag{2.11 b}$$

ce qui signifie que les propriétés du milieu sont entièrement décrites par les 21 composantes du *tenseur module d'élasticité* $(-g)^{-1/2}C^{\alpha\beta\gamma\delta}$, les six composantes du *tenseur chaleur de déformation* (2.11 *b*) $(-g)^{-1/2}L^{\alpha\beta}$ et par la *chaleur spécifique sous conditions de rigidité* $(-g)^{-1/2}CT^{-1}$; ces grandeurs, supposées fonctions de classe C^0-C^2 p. m. des variables d'état, sont soumises aux 112 conditions différentielles :

$$\left[\frac{\partial C^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\partial h_{\rho\sigma}}\right]^{*} = \left[\frac{\partial C^{\alpha\beta\rho\sigma}}{\partial h_{\gamma\delta}}\right]^{*}, \tag{2.12 a}$$

$$T\frac{\partial C^{\alpha\beta\gamma\delta}}{\partial T} = \left[\frac{\partial L^{\alpha\beta}}{\partial h_{\gamma\delta}}\right]^{*}, \tag{2.12 b}$$

$$T\frac{\partial L^{\alpha\beta}}{\partial T} = 2\left[\frac{\partial C}{\partial h_{\alpha\beta}}\right]^{*}, \tag{2.12 c}$$

déduites des conditions d'intégrabilité de (2.10).

Les équations de liaison (2.10), avec l'ensemble des conditions (2.11) et (2.12), forment l'armature d'une théorie de l'élasticité compatible avec la Relativité générale.

(1) B. DE WITT, in *Gravitation*, New-York, 1962, chap. 8; C. B. RAYNER, *Proc. Roy. Soc.*, 272 A, 1963, p. 44; J. F. BENNOUN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 94.

(2) J. L. SYNGE, *Math. Z.*, 72, 1959, p. 82.

(3) R. TOLMAN, *Relativity*, Oxford, 1950; C. ECKART, *Ph.ys. Rev.*, 58, 1940, p. 919; PHAM MAU QUAN, *Th. Sc. math.*, Paris, 1954; J. EHLERS, *Ak. Wiss.* (Maintz), 11, 1961, p. 795.

(*Laboratoire de Théories physiques, Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Densités et grandeurs finies associées à une charge quasi-ponctuelle en mouvement rectiligne et uniforme.* Note (*) de M. **Émile Durand**, transmise par M. Léopold Escande.

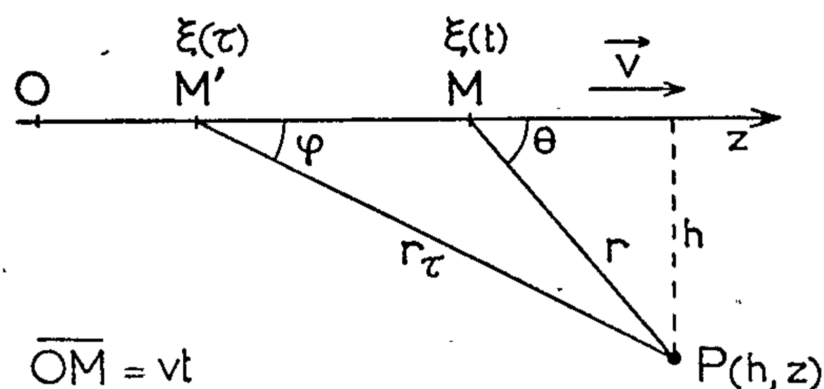
Dans une Note récente ([1]) nous avons donné, en notations d'univers, les expressions du quadripotentiel A^p et du quadricourant J^p associés à un mouvement quelconque d'une particule chargée quasi-ponctuelle. Nous allons faire ici une étude plus détaillée de ces formules dans le cas d'un mouvement rectiligne et uniforme. On a alors

$$(1)\qquad A^p = \pm\frac{qc\mu_0}{4\pi}\frac{V^p}{(R_q V^q)}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{\lambda^2 c^2}{(R_q V^q)^2}\right\},$$

$$(2)\qquad J^p = -\frac{1}{\mu_0}\partial_q\,\partial^q A^p = \pm\frac{q}{4\pi}\frac{15}{2}\frac{\lambda^4 c^7}{(R_q V^q)^7}V^p,$$

toutes les grandeurs étant prises au temps

$$(3)\qquad \tau = t \pm \frac{1}{c}\sqrt{r_\tau^2+\lambda^2}.$$



Avec les notations de la figure, on a

$$(4)\qquad \pm\frac{c}{(R_q V^q)} = \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\sqrt{r_\tau^2+\lambda^2}\pm r_\tau\beta\cos\varphi}.$$

On peut exprimer ceci en fonction des grandeurs relatives à la position actuelle M du centre de gravité. Avec les relations

$$(5)\qquad \begin{cases} \overline{M'M} = v(t-\tau) = -(\pm)\,\beta\sqrt{r_\tau^2+\lambda^2},\\ r_\tau\cos\varphi = \overline{M'M} + r\cos\theta,\\ r_\tau^2 = \overline{MM'}^2 + r^2 + 2r\,\overline{M'M}\cos\theta, \end{cases}$$

on trouve

$$(6)\qquad \sqrt{r_\tau^2+\lambda^2} - r_\tau\beta\cos\varphi = \sqrt{(1-\beta^2)\,\lambda^2 + (1-\beta^2\sin^2\theta)\,r^2} = \sqrt{(1-\beta^2)\,(\lambda^2+h^2)+(z-vt)^2}.$$

En portant (6) dans (4) et (2), avec $p=4$ et $J^4 = ic\rho$, on obtient la densité de charge relative à la « particule », soit

$$(7)\qquad \rho = \frac{q}{4\pi}\frac{15\lambda^4}{2}\frac{(1-\beta^2)^3}{[(1-\beta^2)\,(\lambda^2+h^2)+(z-vt)^2]^{\frac{7}{2}}}.$$

Le calcul de la charge totale conduit à

$$Q = \iiint \rho\, dx\, dy\, dz = 2\pi \iint \rho\, h\, dh\, dz = q. \tag{8}$$

Quand $\beta \to 0$, la charge possède la symétrie sphérique et quand $\beta \to 1$ (soit $v \to c$), on voit sur (7) que $\rho \to 0$, sauf quand $z = vt$, où ρ se présente sous la forme 0/0. La charge se localise donc sur un plan normal à $\vec{v}$ passant par M. La densité superficielle sur ce plan est

$$\sigma = \frac{2q\lambda^4}{(\rho^2 + \lambda^2)^3} \tag{9}$$

et l'on a toujours

$$q = 2\pi \iint \sigma\, h\, dh.$$

Essayons maintenant de déterminer la quantité de mouvement et l'énergie de cette distribution en mouvement.

Si l'on désigne par D la quantité (6), la formule (1) s'écrit

$$\vec{A} = \frac{q\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{v}}{D}\left[1 + \frac{\lambda^2}{2} \frac{1-\beta^2}{D^2}\right], \tag{10}$$

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{D}\left[1 + \frac{\lambda^2}{2} \frac{1-\beta^2}{D^2}\right]. \tag{11}$$

On en déduit

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\, V - \partial_t \vec{A} = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{1-\beta^2}{D^3} + \frac{3\lambda^2}{2} \frac{(1-\beta^2)^2}{D^5}\right\}\vec{r}, \tag{12}$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{A} = \varepsilon_0 [\vec{v} \times \vec{E}]. \tag{13}$$

On a l'habitude de considérer que $\vec{p}' = c^{-2}[\vec{E} \times \vec{H}]$ est la densité de quantité de mouvement du champ électromagnétique. Si nous admettons que la quantité de mouvement de la particule est entièrement d'origine électromagnétique, on trouve

$$\vec{P}' = \iiint \vec{p}'\, dx\, dy\, dz = \frac{4}{3} \frac{W_0}{c^2} \frac{\vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{14}$$

où

$$W_0 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\lambda} \frac{315\pi}{2048} \tag{15}$$

est l'énergie électrostatique de la charge au repos ([2]). On voit donc apparaître un facteur insolite 4/3. De même, si l'on calcule l'énergie totale du champ par

$$W' = \frac{1}{2} \iiint (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2)\, dx\, dy\, dz = \frac{W_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\left[1 + \frac{\beta^2}{3}\right]; \tag{16}$$

on n'obtient pas le résultat attendu.

Il semble que les densités de quantité de mouvement et d'énergie, qu'on doit attribuer à la particule, aient pour expression

$$p^p = \frac{1}{c^2} V_q T^{pq} \qquad \begin{cases} p,\ q = 1,\ 2,\ 3,\ 4\,; \\ p^4 = \dfrac{i}{c} W, \end{cases} \tag{17}$$

où T^{pq} est le tenseur de Maxwell du champ électromagnétique :

$$T^{pq} = \frac{1}{\mu_0}\left[\frac{1}{4} B^{rs} B_{rs} \delta^{pq} - B^{pr} B^{q}{}_{r}\right], \tag{18}$$

avec

$$B^{uv} = \mu_0 H^w; \qquad icB^{u4} = E^u \qquad (u,\ v,\ w = 1,\ 2,\ 3).$$

Cette expression (17) possède la variance relativiste d'un quadrivecteur et il faut conserver cette variance pour les grandeurs intégrées. Pour cela, il faut utiliser un élément de volume invariant [3]. La grandeur finie associée à la quantité de mouvement de la particule s'écrira donc

$$P^p = \iiint p^p\, dv = \iiint p^p \frac{dx\, dy\, dz}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad (p = 1,\ 2,\ 3,\ 4). \tag{19}$$

Explicitement, (17) se décompose en

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \frac{1}{c^2}\frac{\vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\left[\varepsilon_0 E_z^2 - \frac{1}{2}(\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2)\right] + \frac{1}{c^2}\frac{[\vec{E}\times\vec{H}]}{\sqrt{1-\beta^2}} \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2c^2}\frac{\vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}(1-\beta^2\cos^2\theta)\, E^2, \end{aligned} \tag{20}$$

$$w = \frac{1}{2}\frac{(\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2)}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{1}{c^2}\frac{\left(\vec{v}.[\vec{E}\times\vec{H}]\right)}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{\varepsilon_0}{2}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}(1-\beta^2\cos^2\theta)\, E^2. \tag{21}$$

En portant (20), (21) dans (19), on trouve

$$\vec{P} = \frac{W_0}{c^2}\frac{\vec{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad W = \frac{W_0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{22}$$

W_0 étant toujours donné par (15) et ce sont bien les expressions attendues.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3187.

(2) É. Durand, *Électrostatique*, I, p. 447, form. (155), Masson et Cie, Paris, 1964.

(3) *Voir* É. Durand, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 354; 243, 1956, p. 481 et 570. Avec $\rho_0 = -(1/c^2) V_q J^q$, la formule (8) s'écrit aussi

$$Q = \iiint \rho_0 \frac{dx\, dy\, dz}{\sqrt{1-\beta^2}} = q.$$

(*Faculté des Sciences*, 118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MAGNÉTISME. — *Superparamagnétisme et superantiferromagnétisme des alliages dilués de fer dans le chrome.* Note (*) de MM. **Yoshikazu Ishikawa** et **Robert Tournier**, présentée par M. Louis Néel.

Aux températures inférieures à 4°K, les propriétés de l'alliage 95,4 Cr-4,6 Fe s'interprètent par analogie avec le superantiferromagnétisme des grains fins antiferromagnétiques alors que celles de l'alliage 84,8 Cr-15,2 Fe s'interprètent par une combinaison de superparamagnétisme et de superantiferromagnétisme.

On sait que jusqu'à 4°K les alliages Fe-Cr [(1), (2)] de concentration atomique en fer inférieure à 20 % ne sont pas ferromagnétiques et que leur aimantation, cependant, semble tendre vers une saturation à la manière d'une substance superparamagnétique. Nous avons donc poursuivi l'étude des propriétés magnétiques de ces alliages aux températures inférieures à 4°K.

Les mesures d'aimantation σ à des températures comprises entre 0,05 et 4°K sont faites par extraction de l'échantillon du centre d'une bobine sans fer pouvant fournir des champs H atteignant 25 kOe. Au cours du déplacement de l'échantillon, le champ qui lui est appliqué ne varie pas de plus de 2 %. En dessous de 1°K, l'échantillon est refroidi en permanence par un sel paramagnétique ayant subi une désaimantation adiabatique. On confirme (*fig.* 1) que les variations de σ en fonction de H ne sont pas linéaires.

Nous nous sommes tout d'abord demandés si l'effet de saturation observé est dû à des régions superparamagnétiques dans la matrice de chrome; Sato, Arrott et Kikuchi (3) ont en effet montré que, dans le cas où l'interaction à courte distance est prédominante, un ordre magnétique à longue distance n'apparaît que si la concentration d'atomes de fer dans le chrome est supérieure à une valeur de l'ordre de 0,2. Or si l'on considère l'alliage 95,4 Cr-4,6 Fe, l'analyse des variations de (σ, H) indique que le comportement n'est pas superparamagnétique; en effet, dans les champs forts les aimantations observées à 4,2°K sont peu différentes de celles observées à 0,05°K et l'ensemble des moments magnétiques n'est pas saturé à 0,05°K dans 25 kOe. Il est possible de rendre compte de ces résultats par analogie avec le superantiferromagnétisme proposé initialement par Néel (4) pour interpréter les propriétés des grains fins antiferromagnétiques. Cette théorie indique que, lorsque l'anisotropie magnétocristalline est faible, les moments magnétiques à la surface des grains tendent à s'orienter parallèlement au champ et ceux à l'intérieur perpendiculairement au champ; par suite des différentes orientations des moments, la variation (σ, H) présente une légère concavité tournée vers l'axe des champs. Dans l'alliage à 4,6 % de fer, le champ moléculaire agissant sur le moment résultant des groupes de 2 ou 3 atomes est plus faible que

celui qui agit sur des atomes isolés; en présence d'un champ, le moment magnétique de ces groupes se comporte comme le feraient les moments d'atomes à la surface des grains antiferromagnétiques alors que les moments des atomes isolés s'ordonnent de manière antiferromagnétique. La structure antiferromagnétique de cet alliage a été observée à 4°K au moyen de la diffraction des neutrons ([5]). Cette interprétation est d'ailleurs confirmée par le fait qu'il n'apparaît pas d'aimantation rémanente même

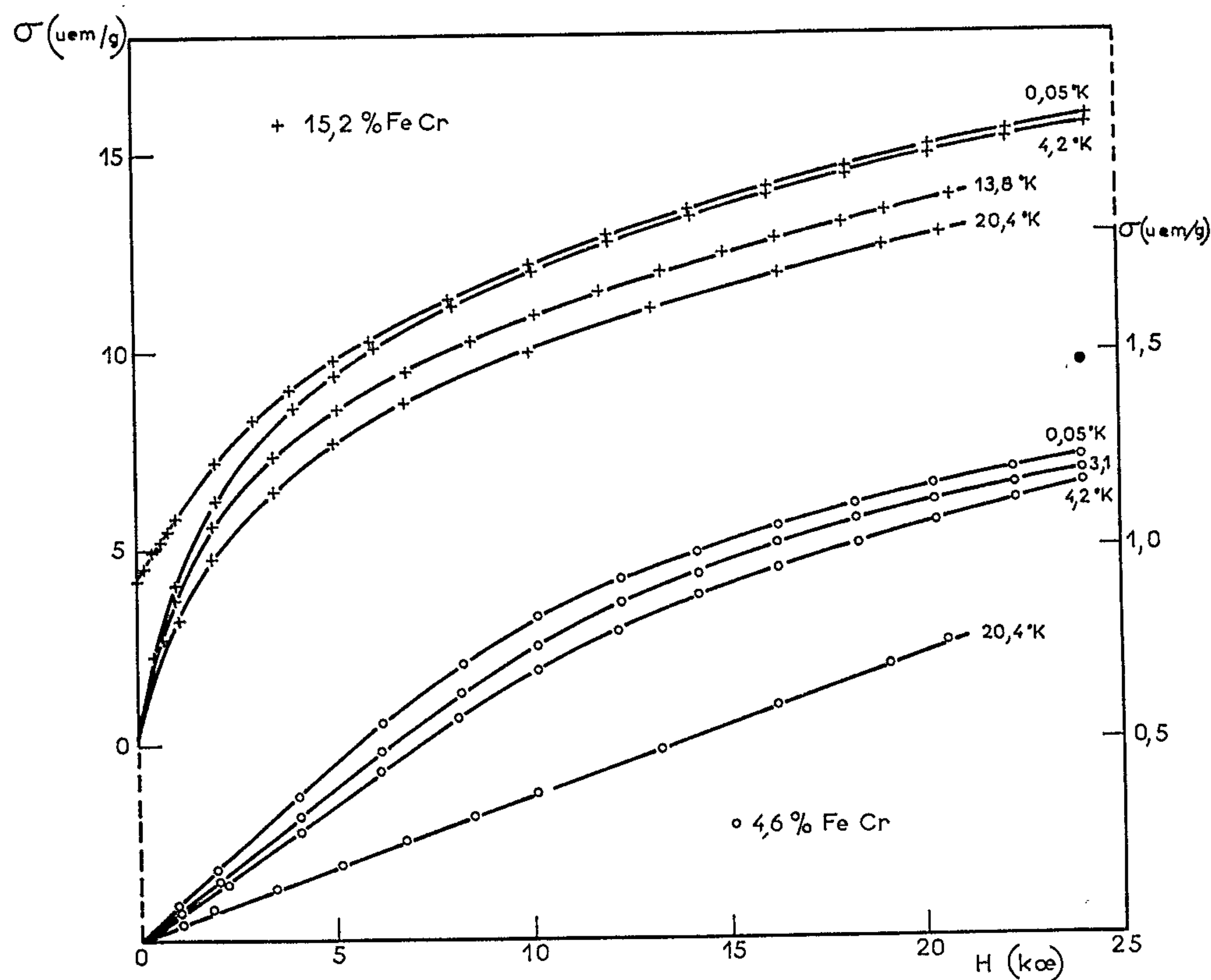


Fig. 1.

à 0,05°K. Bien qu'il soit plus raisonnable d'imaginer que les moments des atomes de fer interagissent par l'intermédiaire de la matrice antiferromagnétique, on ne peut pas exclure l'hypothèse du mécanisme d'interaction *s-d*.

Si l'on considère l'alliage 84,8 Cr-15,2 Fe une aimantation rémanente σ_R apparaît à 4°K qui croît au fur et à mesure que la température décroît (*fig.* 2); la valeur extrapolée de σ_R au zéro absolu est 4,25 u. é. m./g; elle représente l'aimantation rémanente maximale puisque le champ appliqué 25 kOe qui la définit est 10 fois supérieur au champ nécessaire pour l'annuler ([6]). Cette aimantation rémanente décroît linéairement en fonction du logarithme du temps; le rapport$(d\sigma_r/dT)/(d\sigma_r/d\log t)$ est égal à Q/T avec $Q = 17$ en accord avec la théorie de Néel relative aux grains

fins ferromagnétiques [7]. On peut donc imaginer l'existence de régions dont le moment magnétique résultant fluctue sous l'effet de l'agitation thermique. Le moment maximal M de ces régions peut être évalué grâce à la température de blocage $T_B = 4^oK$ et au champ critique maximal de retournement des moments $H_c = 10\,000$ Oe par la relation $(1/2)\,MH_c = 25\,kT_B$ [7]; on trouve M de l'ordre de 300 μ_B; on peut conclure que ces régions sont composées par 150 atomes de fer environ. Cependant toutes les propriétés de cet alliage ne s'interprètent pas par

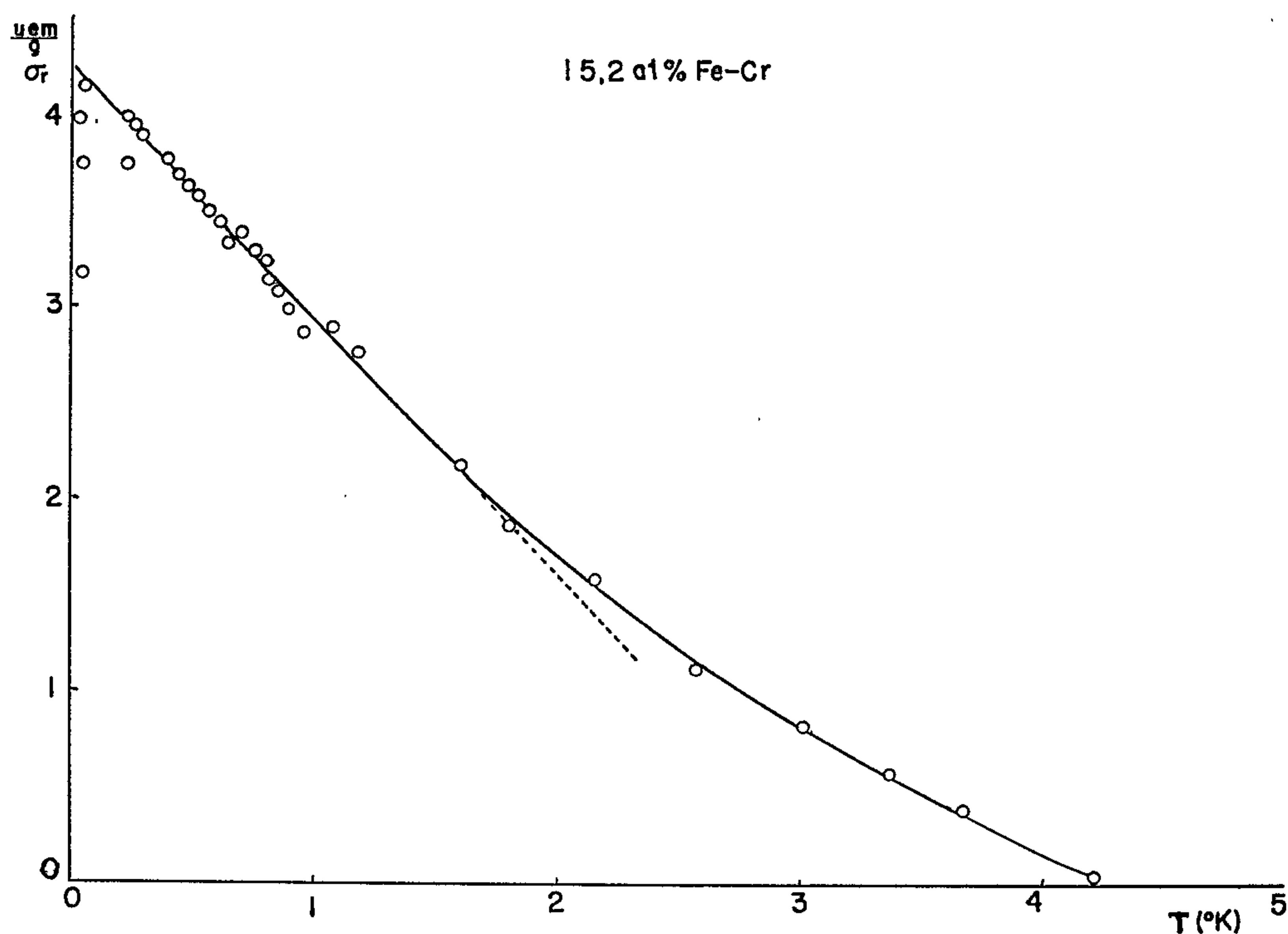


Fig. 2.

le superparamagnétisme; dans un même champ l'aimantation varie peu entre 0,05 et 4,2°K (*fig.* 1). L'aimantation mesurée dans un champ de 25 kOe à 0,05°K est égale à 15,8 u. é. m./g, soit une valeur 3 fois plus grande que l'aimantation rémanente maximale. Il existe donc dans l'alliage des atomes de fer n'appartenant pas à des groupements superparamagnétiques et dont les moments magnétiques sont bloqués à 4°K; l'impossibilité de saturer l'aimantation à 0,05°K dans 25 kOe nous permet de supposer que l'interaction entre les moments de ces atomes est du type antiferromagnétique. A ce point de vue cet alliage se comporte comme le précédent et ses propriétés s'interprètent d'une manière générale par une combinaison de superparamagnétisme et de superantiferromagnétisme. La présence de groupements ferromagnétiques est essentiellement due aux fluctuations de concentrations et à la ségrégation; l'aimantation rémanente en particulier est très sensible au traitement thermique; l'alliage à 4,6 %

qui ne présente pas de ségrégation ([6]) n'a pas d'aimantation rémanente même à 0,05°K. L'origine de l'interaction antiferromagnétique entre atomes de fer fera l'objet d'une étude ultérieure.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

([1]) A. ARROTT, *Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, Boston, 1957, p. 285.
([2]) Y. ISHIKAWA, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1054; Y. ISHIKAWA, J. FILIPPI et R. PAUTHENET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3466.
([3]) H. SATO, A. ARROTT et R. KIKUCHI, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 19.
([4]) L. NÉEL, *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, p. 676.
([5]) Y. ISHIKAWA et G. ROULT (Résultats non publiés).
([6]) R. TOURNIER et Y. ISHIKAWA, *Comptes rendus*, 259, 1964 (à paraître).
([7]) L. NÉEL, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble* et *Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*, B. P. 319, *Grenoble*.)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Sur la forme matricielle de la théorie de diffraction des électrons.* Note (*) de M. **Phan-Van-Loc**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la solution matricielle du problème de diffraction des électrons par les milieux cristallins, Sturkey ([1]) a déterminé par un procédé de l'Optique géométrique les coefficients de transmission qui sont les termes r_{ij} de la matrice de diffusion; il se base sur l'indice de réfraction électronique

$$n=\sqrt{1+\frac{V}{E}}, \qquad \text{où} \quad V=\sum_j V_j \exp(2i\pi g_j r);$$

V_j est le coefficient de Fourier du potentiel du cristal; g_j, vecteur du réseau réciproque, et r, vecteur du réseau direct. En adoptant la forme matricielle de Sturkey, nous allons résoudre directement l'équation des ondes en milieux périodiques sans recourir à l'analogie optique.

Soit $\Phi_0(0)$ un rayon incident d'amplitude unité, dirigé sur la face d'entrée d'un cristal d'épaisseur t; à la sortie, on aura un rayon transmis $\Phi_0(t)$ et plusieurs rayons diffractés $\Phi_i(t)$. La diffraction correspond à une transformation unitaire, qui transforme le vecteur $\Phi_0(0)$ à une seule composante, en un vecteur à n composantes $\Phi_i(t)$ $(i=0, 1, 2, \ldots, n)$. L'intensité est conservée :

$$\sum_i \Phi_i(t)\,\Phi_i^*(t)=\Phi_0(0)\,\Phi_0^*(0)=1.$$

Cette transformation s'exprime comme suit :

$$\begin{bmatrix}\Phi_0(t)\\ \Phi_1(t)\\ \Phi_2(t)\\ \ldots\ldots\end{bmatrix}=D\begin{bmatrix}1\\ 0\\ 0\\ .\end{bmatrix}. \tag{1}$$

La matrice de diffraction D est de la forme $D=e^{iR(t)}$, avec

$$\left\{\begin{array}{l} e^{iR}=I+iR-\frac{1}{2!}R^3-\frac{i}{3!}R^2+\frac{1}{4!}R^4+\ldots,\\ R_{ij}=R_{ji}^* \quad \text{(hermiticité)}.\end{array}\right. \tag{2}$$

R est la matrice de diffusion. Comme les ondes Φ_j sont des ondes planes $\Phi_j\exp(ik_jr)$, on a $\partial\Phi_j/\partial y=ik_j\Phi_j$. Si l'on divise le cristal en couches d'épaisseur dy, la normale à ces couches étant voisine de la direction d'incidence, l'onde infinitésimale dans chaque couche peut s'écrire

$$\partial\Phi_j(y)=ik_j\,dy\,\Phi_j+i\sum_{i\neq j} r_{ji}\,dy\,\Phi_i(y), \tag{3}$$

r_{ij} est le coefficient de transmission par unité d'épaisseur pour un rayon dévié de la direction k_i vers la direction k_j après réflexion sur les plans

réticulaires; (3) suggère la forme explicite de la matrice R. On a

$$(4)\qquad \begin{bmatrix} \Phi_0(y) \\ \Phi_1(y) \\ \Phi_2(y) \\ \ldots\ldots \end{bmatrix} = \exp(iy) \begin{bmatrix} k_0 & r_{01} & r_{02} & \ldots \\ r_{10} & k_1 & r_{12} & \ldots \\ r_{20} & r_{21} & k_2 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ . \end{bmatrix}.$$

Il reste à déterminer les coefficients r_{ij}. Pour cela, il suffit d'écrire que les ondes $\Phi_j(y)$ dans (4) obéissent par exemple à l'équation de Schrödinger

$$(5)\qquad \Delta^2\Phi + K^2\left(1+\frac{V}{E}\right)\Phi = 0;$$

$K = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde en l'absence de champs, V est développé en série comme ci-dessus et E est l'énergie des électrons incidents. Puisque les Φ_j sont les éléments d'une matrice à une colonne, l'équation (5) peut être considérée comme une équation matricielle. L'opérateur Δ^2 appliqué au second membre de (1) donnera le nouvel opérateur $(-R^2)$. D'autre part, $(V/E) \ll 1$, on peut faire l'approximation

$$\left(1+\frac{V}{E}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{V_0}{2E} + \sum_l \frac{V_l}{2E}\exp(2i\pi g_l.r).$$

En substituant (4) dans (5), on a la relation entre matrices :

$$(6)\qquad R = K\left\{I + \frac{1}{2E}V\right\},$$

I désignant la matrice unité, ou, sous la forme explicite,

$$(4')\qquad \begin{bmatrix} k_0 & r_{01} & r_{02} & \ldots \\ r_{10} & k_1 & r_{12} & \ldots \\ r_{20} & r_{21} & k_2 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{bmatrix} = \frac{K}{2E} \begin{bmatrix} 2E+V_{00} & V_{01} & V_{02} & \ldots \\ V_{10} & 2E+V_{11} & V_{12} & \ldots \\ V_{20} & V_{21} & 2E+V_{22} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots \end{bmatrix}.$$

L'identification des termes donne pour chaque r_{ij}

$$(7)\qquad r_{ij} = \frac{\pi}{\lambda E}V_{ij},$$

V_{ij} est le coefficient de Fourier du potentiel du cristal diffusant un rayon de la direction k_j vers la direction k_i.

Si l'on considère une colonne de cristal perpendiculaire à toutes les couches, de section infiniment petite et de hauteur t égale à l'épaisseur du cristal, le coefficient de transmission à travers toute la colonne sera donné par

$$(8)\qquad \left\{\begin{aligned} \rho_{ij} &= \frac{1}{t}\int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \exp(-ik_i.y)\, r_{ij}\exp(ik_j.y)\,dy, \\ \rho_{ij} &= \frac{\pi}{\lambda E}V_{ij}\,\frac{\sin\frac{1}{2}\Delta k.t}{\frac{1}{2}\Delta k.t}. \end{aligned}\right.$$

Dans la matrice V de (4'), on peut retrancher de $K[1+(V_{00}/2E)]$ tous les termes de la diagonale sans changer la valeur de $\Phi_j\Phi_j^*$, car on ne fait que modifier d'une même quantité la phase de toutes les ondes. Si, de plus, on néglige les termes $1/2E(V_{ii}-V_{00})$, on aboutit à la matrice réduite

$$(9)\qquad R=\frac{\pi}{\lambda E}\begin{bmatrix} 0 & V_{01}\dfrac{\sin\frac{1}{2}\Delta k_1.t}{\frac{1}{2}\Delta k_1.t} & V_{02}\dfrac{\sin\frac{1}{2}\Delta k_2.t}{\frac{1}{2}\Delta k_2.t} & \cdots \\ V_{10}\dfrac{\sin\frac{1}{2}\Delta k_1.t}{\frac{1}{2}\Delta k_1.t} & 0 & V_{12}\dfrac{\sin\frac{1}{2}(\Delta k_2-\Delta k_1)\,t}{\frac{1}{2}(\Delta k_2-\Delta k_1)\,t} & \cdots \\ V_{20}\dfrac{\sin\frac{1}{2}\Delta k_2.t}{\frac{1}{2}\Delta k_2.t} & & \cdots\cdots & \cdots \\ \cdots\cdots & . & \cdots\cdots & \cdots \end{bmatrix}.$$

L'approximation de deux rayons forts consiste à ne prendre dans (9) que la matrice 2×2. On obtient alors pour l'onde diffractée par exemple, une série de sinus, de sorte que l'intensité diffractée est

$$I_d=\sin^2\left\{rt\frac{\sin\frac{1}{2}\Delta k.t}{\frac{1}{2}\Delta k.t}\right\}$$

qui se réduit à $(rt)^2[\sin(1/2)\,\Delta k.t/(1/2)\cdot\Delta k.t]^2$, r étant le coefficient de transmisson donné par (7). Quant à l'approximation cinématique habituelle, elle revient à limiter la série (2) à la seule première puissance de R.

Lorsqu'on tient compte des corrections de relativité, les Φ_i doivent satisfaire à l'équation de Klein-Gordon

$$(10)\qquad \Delta^2\Phi+K'^2\left[1+\frac{2\dfrac{W}{c^2}V}{\dfrac{W^2}{c^2}-m_0^2c^2}\right]=0,$$

$K'^2=1/\hbar^2[(W^2/c^2)-m_0^2c^2]$; W est l'énergie relativiste; m_0, la masse propre au repos. On a les identités

$$\frac{W}{c^2}=\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\qquad\left(\beta=\frac{v}{c}\right),$$

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}=\left(1+\frac{\hbar^2}{m_0^2c^2}K'^2\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Les termes ρ_{ij} de la nouvelle matrice R', analogue à R, seront alors affectés du facteur de Mott : $[1+(\hbar^2/m_0^2c^2)\,K'^2]^{1/2}$. L'intensité I_h d'une onde diffractée calculée d'après la matrice R' est une série convergente

dont le terme général $I_h^{(n)}$ est proportionnel à $[1+(h^2/m_0^2c^2)\,K'^2]^{n/2}$, conforme aux résultats obtenus par Fujiwara (²) pour les électrons relativistes.

(*) Séance du 16 novembre 1964.
(¹) L. Sturkey, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 321-354.
(²) K. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 2226-2238.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S.*,
B.P. 7, *Pont des Demoiselles, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Examen par microscopie électronique à miroir de la couche dipolaire en surface d'un semi-conducteur. Interaction des zones superficielles et hypothèse sur un phénomène physique intervenant dans le bruit de surface.* Note (*) de MM. **Claude Guittard, Jean-Pierre Briffaut, René Bernard** et **Émile Pernoux**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les surfaces de silicium monocristallin du type N et P, tiré et coupé suivant l'axe 111, sont décapées dans un bain de CP_4, méthode généralement utilisée pour la préparation de jonctions à barrière de surface [1].

Nous avons examiné ces échantillons au moyen de notre microscope à miroir [[2], [3]], en utilisant des éléments de référence :

a. plage d'aluminium (zone A) (*fig.* 1), évaporée thermiquement sous vide sur le silicium visible lui-même dans la zone C;

b. structure (*fig.* 2 et 2*a*) formée de couches métallisées : une couche d'or apparaissant en A sur laquelle est déposée une couche d'aluminium oxydée en surface (C).

L'étude préalable de structure du type *b*, au moyen de relevés densitométriques (*fig.* 2*b*) nous a permis de relier le contraste de l'image aux diverses causes possibles, relief, différences de potentiel de contact et d'établir une représentation de l'état électrique superficiel (*fig.* 2*a*), éventuellement modifié par l'apport des ions créés par le faisceau électronique d'observation. C'est précisément le cas dans la zone C de la figure 2 où la différence de densité électronique entre C et A est due à une émission de champ à travers l'alumine chargée (effet Malter) [4].

Le dépouillement, par les mêmes méthodes, de la figure 1 nous permet :

1° de tracer l'équipotentielle moyenne de réflexion (*fig.* 1*a*);

2° d'identifier également, sur la plage C, un effet tunnel important;

3° de donner, par comparaison avec la figure 2, à la discontinuité de potentiel dans la zone B une valeur de l'ordre de 3 V.

La région D, où la densité électronique est voisine de celle de A, représente la zone d'impact du faisceau d'observation (énergie des électrons 0,5 eV environ). Ceci montre que l'effet tunnel a été supprimé par neutralisation de la faible charge ionique superficielle.

La faible différence de potentiel de contact Al-Si ne suffisant pas à rendre compte de la discontinuité de potentiel déduite du contraste de l'image, nous pensons que la charge ionique ne fait que mettre en évidence une couche dipolaire propice à l'effet tunnel [5].

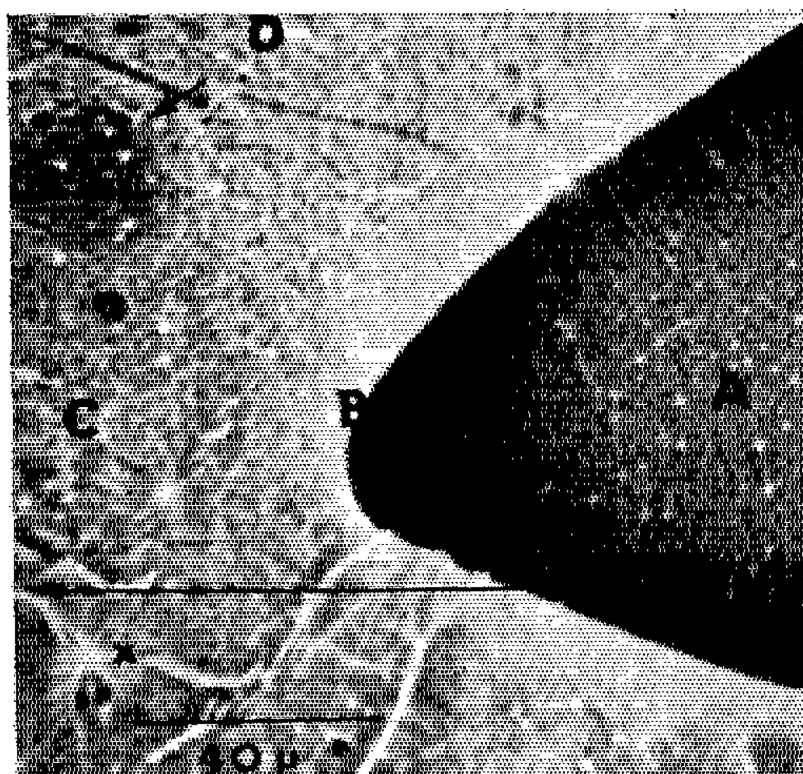


Fig. 1.

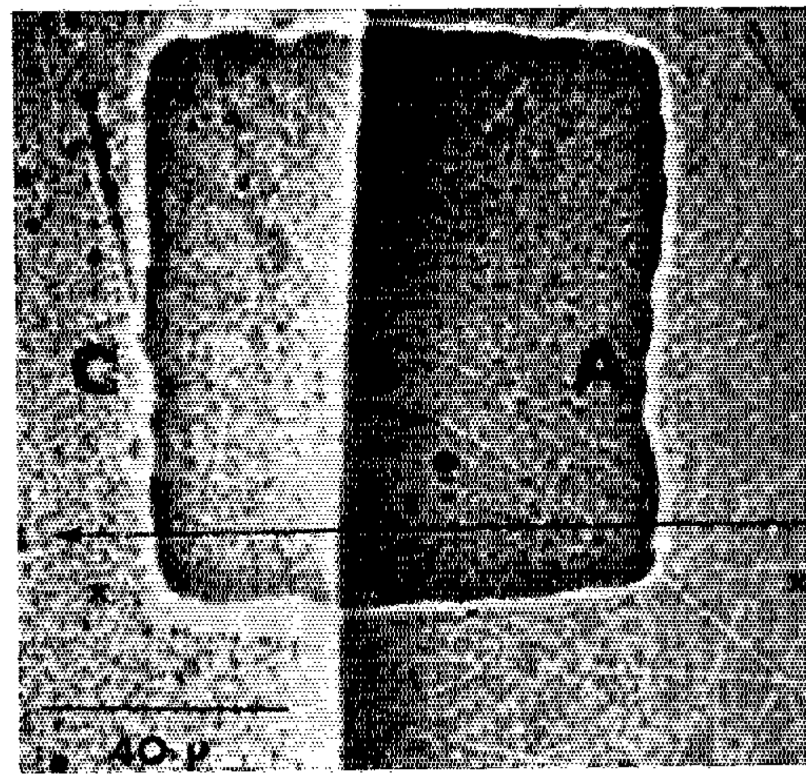


Fig. 2.

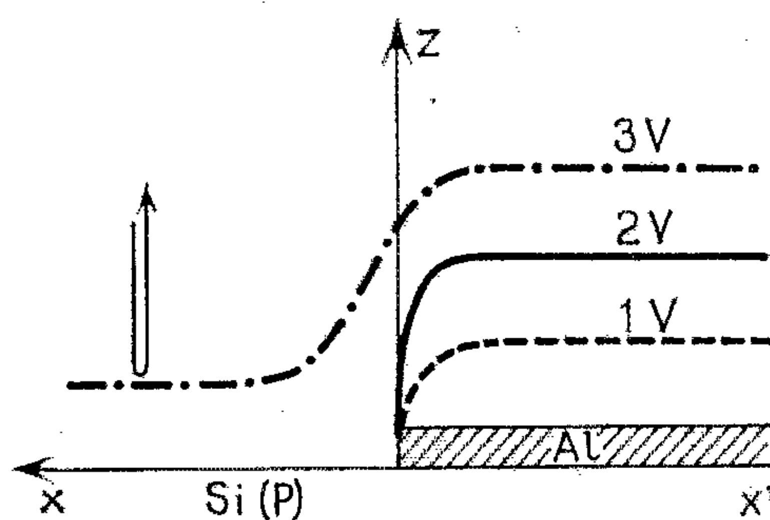


Fig. 1 *a*.

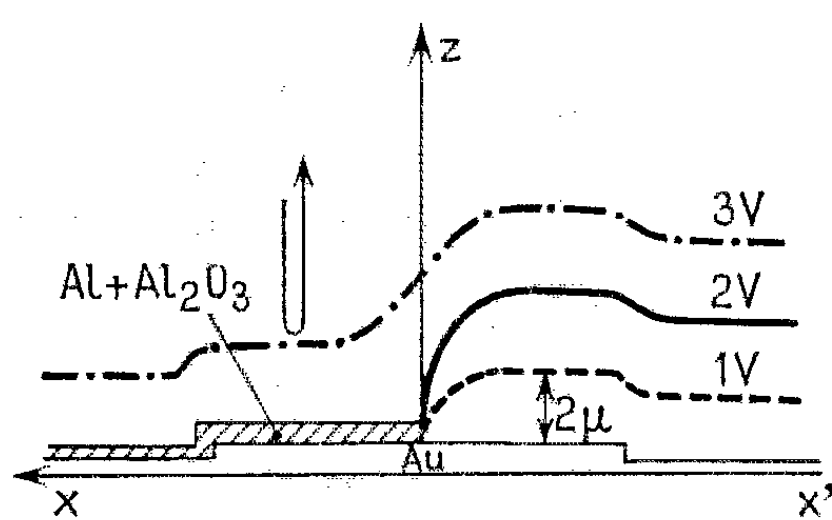


Fig. 2 *a*.

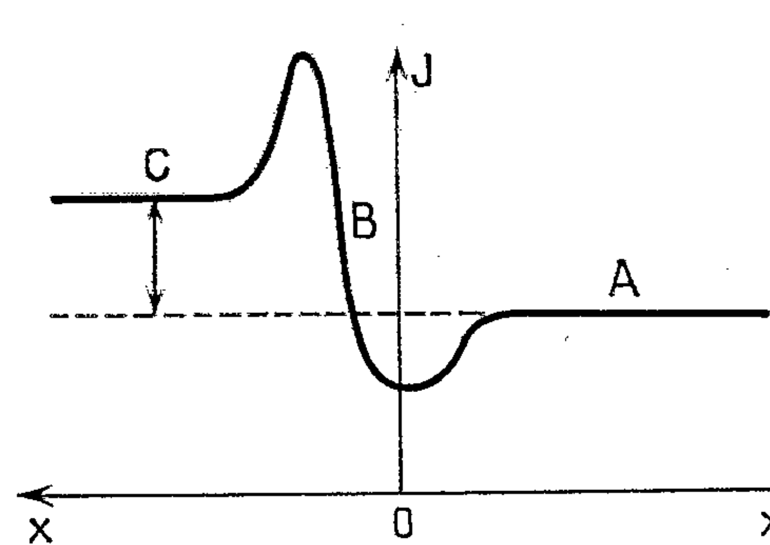


Fig. 1 *b*.

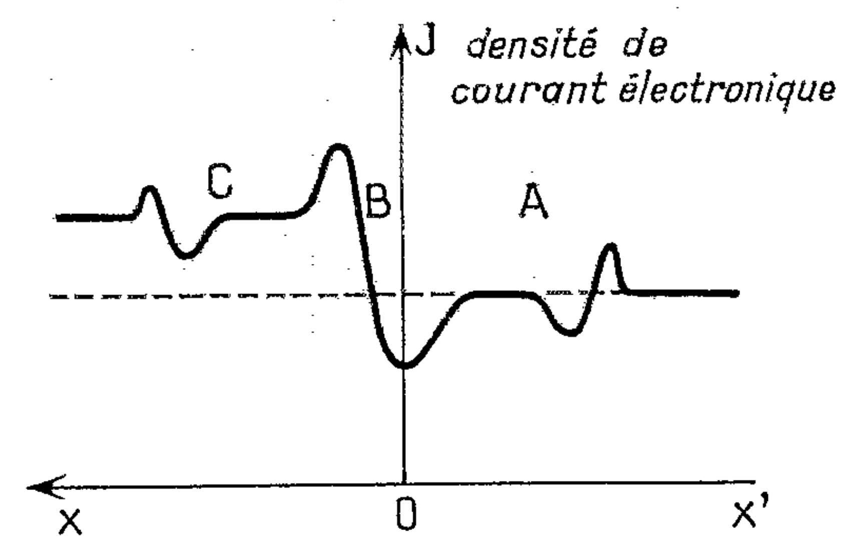


Fig. 2 *b*.

Nous considérons donc la zone superficielle du silicium comme formée de deux domaines (*fig.* 3) :

En partant de la surface :

1° une zone d'états 1 où la chimisorption de molécules gazeuses apporte des charges positives sur le semi-conducteur *n* et négatives sur le semi-conducteur *p* ([6]);

2° une zone d'états 2 qui prolonge la première et dans laquelle les impuretés diffusées (notamment l'oxygène) apparaissent comme des perturbations de réseau.

Il est évident que les comportements des états des deux zones sont intimement liés. Pour établir la corrélation, nous appliquons aux états 1 les résultats de la théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs de Wolkenstein et aux états 2, la statistique de Fermi-Dirac.

Nous écrivons encore la condition générale de neutralité superficielle du semi-conducteur.

$$Q_1 + Q_2 + Q_s = 0,$$

Q_1, charge de surface résultant des liaisons de chimisorption;
Q_2, charge associée aux impuretés diffusées;
Q_s, charge d'espace du semi-conducteur.

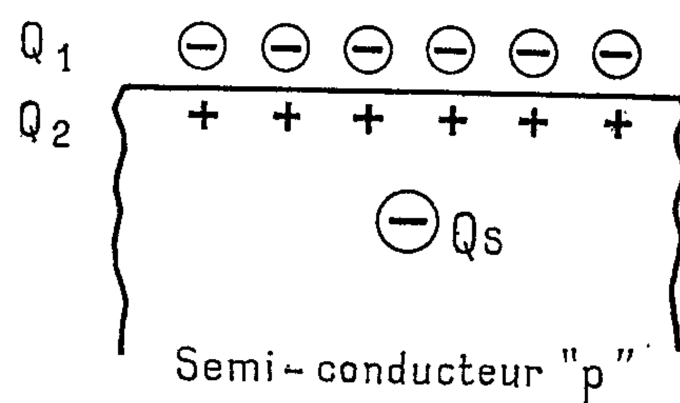


Fig. 3.

Cette identité implique que les durées de vie τ_1 et τ_2 des impuretés dans les états 1 et 2 soient corrélées.

L'existence de l'effet tunnel macroscopique, essentiellement attribuable à la couche dipolaire et précédemment mis en évidence, suggère que les états 1 et 2 sont couplés par effet tunnel interatomique [7].

Les durées de vie τ_1 et τ_2 dépendent du temps de transit des électrons à travers les barrières de potentiel.

τ vaut A exp (BW), A et B dépendent de la forme de la barrière, quant à son épaisseur W, on conçoit qu'elle ne soit pas constante dans un réseau très perturbé.

Or, pour une variation de W de 50 % (cas d'une barrière rectangulaire de 1 eV), τ passe de 10^{-4} à 10^4 s. Cette gamme de temps de relaxation, simultanément possibles, permet de rendre compte sans difficulté, selon la suggestion de Surdin [8], de la densité spectrale en 1/F du bruit de surface du semi-conducteur.

En conclusion, la couche dipolaire mise directement en évidence par la technique du microscope électronique à miroir peut être rapprochée de la couche de barrage d'origine chimique de Schottky. L'effet tunnel

qu'engendre la structure dipolaire peut constituer, comme nous l'avons montré, un processus physique capable d'expliquer le spectre des fréquences du bruit de surface.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) SITTNER, *Handbook of Semiconductor electronics*, 1956.

(2) GUITTARD et PERNOUX, *Colloque de la Société de Microscopie électronique*, Orsay, 1963.

(3) GUITTARD et PERNOUX, *Colloque de la Société de Microscopie électronique*, Strasbourg, 1964.

(4) MALTER, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 48-58.

(5) GUITTARD, BRIFFAUT et PERNOUX, à paraître au *Journal de Physique et le Radium*.

(6) WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*, Masson, Paris.

(7) BRIFFAUT, GUITTARD et BERNARD, à paraître au *Journal de Physique et le Radium*.

(8) SURDIN, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 777.

(*Institut National des Sciences appliquées, Département de Physique, 20, avenue A. Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

OPTIQUE. — *Sur la détermination rapide des facteurs optiques d'un empilement de lames minces transparentes ou absorbantes.* Note (*) de MM. **François Papini** et **Marcel Perrot**, présentée par M. Jean Laval.

La complexité des calculs permettant d'obtenir les facteurs de réflexion $\mathcal{R}$, de transmission $\mathcal{T}$, et leurs déphasages φ et φ', produits par un empilement de lames minces, quand on connaît les épaisseurs et les indices n pour une longueur d'onde λ donnée, nous ont conduits à chercher une construction graphique utilisable pour des milieux, homogènes isotropes, transparents ou absorbants.

En ce qui concerne la couche mince, ou l'empilement de deux couches, des déterminations graphiques ont été mises au point dans le passé [(1) à (4)]. La présente méthode peut être considérée comme une généralisation de celle de M. Perrot et P. Cotton (2).

Étant donné un empilement de couches minces (*fig.* 1), les conditions pour la continuité des solutions des équations de Maxwell, conduisent à une relation matricielle [(5), (6), (7)], liant les champs E^+ et E^-, existant de part et d'autre de chaque surface de discontinuité.

En incidence normale, on peut écrire lorsqu'on passe du milieu i au milieu $i-1$:

$$(1)\qquad \begin{bmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{bmatrix} = \frac{1}{t_i}\begin{bmatrix} e^{jp_{i-1}} & r_i e^{jp_{i-1}} \\ r_i e^{-jp_{i-1}} & e^{-jp_{i-1}} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix} = \frac{1}{t_i}[M_i]\begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix}.$$

En utilisant les notations connues (2) :

$$r_i = \frac{n_{i-1}-n_i}{n_{i-1}+n_i} = \rho_i e^{j\theta_i};\qquad t_i = 1 + r_i;\qquad n_i = \nu_i - j\varkappa_i,$$

et

$$e^{jp_{i-1}} = Q_{i-1}e^{j\delta_{i-1}},\qquad Q_{i-1} = e^{K_{i-1}\delta_{i-1}};$$
$$\delta_{i-1} = 2\pi\nu_{i-1}\frac{d_{i-1}}{\lambda},\qquad K_{i-1} = \frac{\varkappa_{i-1}}{\nu_{i-1}}.$$

Pour l'ensemble de l'empilement de $k-1$ lames comprises entre deux milieux indéfinis o et k ($E_k^- = 0$), on obtient finalement

$$(2)\qquad \begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \frac{1}{t_1\ldots t_i\ldots t_k}[M_1]\ldots[M_i]\ldots[M_k]\begin{bmatrix} E_k^+ \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{t_1\ldots t_i\ldots t_k}\begin{bmatrix} E_0'^+ \\ E_0'^- \end{bmatrix}.$$

On déduit alors pour l'amplitude réfléchie du côté n_0

$$(3)\qquad \mathfrak{a} = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \sqrt{\mathcal{R}}\,e^{j\varphi} = \frac{E_0'^-}{E_0'^+} = \frac{\dfrac{E_0'^-}{E_k^+}}{\dfrac{E_0'^+}{E_k^+}},$$

et pour l'amplitude transmise,

$$(4) \qquad \mathcal{B} = \frac{E_k^+ \, n_k}{E_0^+ \, n_0} = \sqrt{\mathcal{T}}\, e^{j\varphi'} = t_1 \ldots t_i \ldots t_k \frac{E_k^+ \, n_k}{E_0'^+ \, n_0}.$$

Les relations (3) et (4) nous montrent que la construction graphique, consistera à partir du vecteur $\begin{bmatrix} E_k^+ \\ 0 \end{bmatrix}$ pris comme unité, et à effectuer, de proche en proche, les changements d'axes obtenus par l'application successive des matrices de transformation $[M_k]$, ..., $[M_i]$, ..., $[M_1]$. On obtiendra ainsi E_0^+/E_k^+ et E_0^-/E_k^+, puis $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$.

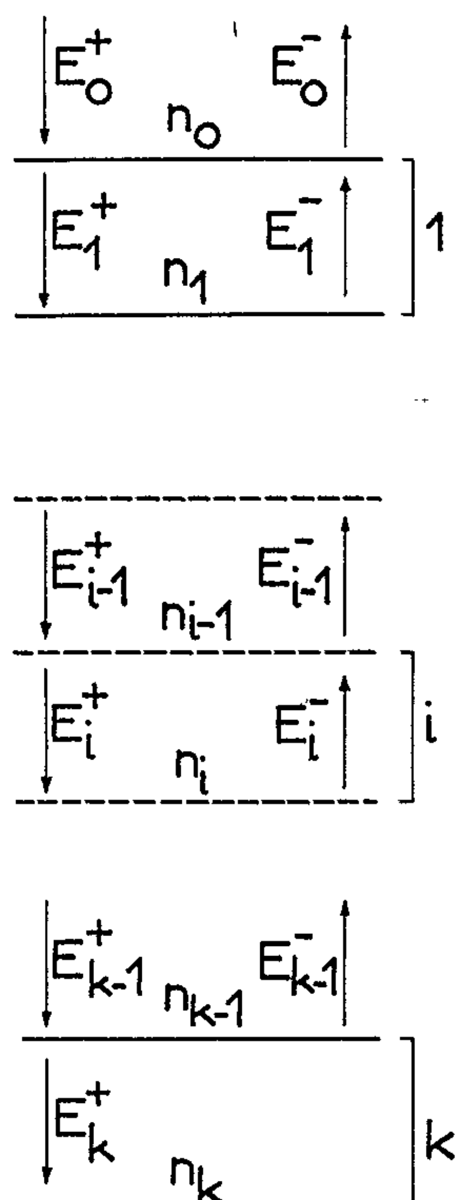


Fig. 1.

Le changement d'axes d'indice i, $[M_i] \begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix}$, peut s'écrire :

$$t_i \begin{bmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{i-1}'^+ \\ E_{i-1}'^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{jp_{i-1}} & 0 \\ 0 & e^{-jp_{i-1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_i \\ Y_i \end{bmatrix},$$

avec

$$\begin{bmatrix} X_i \\ Y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_i \\ r_i & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix}.$$

On voit alors que le vecteur $\begin{bmatrix} E_{i-1}'^+ \\ E_{i-1}'^- \end{bmatrix}$ s'obtient à partir du vecteur $\begin{bmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{bmatrix}$, au moyen d'une construction graphique (*fig.* 2), où X_i et Y_i représentent les diagonales de deux parallélogrammes qui ont respectivement pour côtés : E_i^+, $r_i E_i^-$ et E_i^-, $r_i E_i^+$.

On a alors

$$E'^{+}_{i-1} = e^{jp_{i-1}} X_i,$$
$$E'^{-}_{i-1} = e^{-jp_{i-1}} Y_i.$$

Le changement d'axes de départ (milieu k) est évidemment plus simple, car on a

$$E'^{+}_{k-1} = e^{jp_{k-1}} X_k = e^{jp_{k-1}} E^{+}_{k},$$
$$E'^{-}_{k-1} = e^{-jp_{k-1}} Y_k = r_k e^{-jp_{k-1}} E^{+}_{k}.$$

Dans le cas de l'incidence oblique, les conditions pour la continuité des solutions des équations de Maxwell s'expriment, à chaque surface, par deux matrices (6) qui ont la même forme que (1) et qui sont respecti-

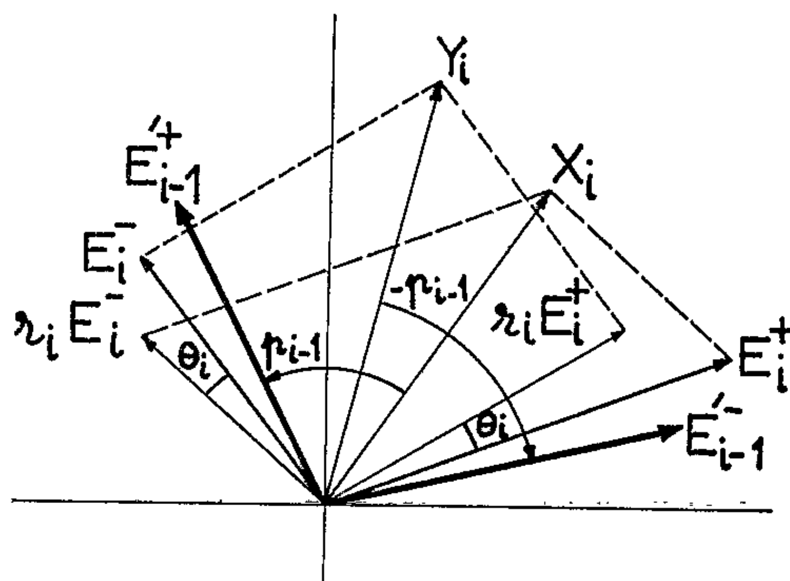


Fig. 2.

vement relatives au champ $E_{\parallel}$ parallèle au plan d'incidence, et $E_{\perp}$ perpendiculaire au plan d'incidence. On pourra donc par deux constructions du type précédent obtenir les champs $E_{\parallel}$ et $E_{\perp}$.

En conclusion, on peut dire que la construction graphique que nous venons d'exposer permet d'obtenir les propriétés optiques d'un empilement de lames minces, et cela en effectuant toujours les mêmes opérations pour chaque surface de discontinuité (ce qui permet d'envisager la réalisation d'un appareil mécanique).

De nombreuses vérifications ont été faites. Pour un empilement de six lames transparentes, on obtient le résultat désiré en 1 h de travail, avec une précision de 1 %.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) M. PERROT, *Revue Opt.*, 22, 1943, p. 20; 23, 1943, p. 185.
(2) M. PERROT et P. COTTON, *Ann. Phys.*, 20, 1945, p. 585.
(3) P. COTTON, *Ann. Phys.*, 2, 1947, p. 209.
(4) D. MALÉ, *Ann. Phys.*, 19, 1954, p. 10.
(5) P. ROUARD, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 291.
(6) F. SCANDONE, *J. Phys. Rad.*, 2, 1950, p. 337.
(7) F. PAPINI et M. PERROT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2984.

(*Laboratoire d'Électricité et d'Héliotechnique de la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Expression de l'intensité des effets traduisant la cohérence Zeeman produite par excitation électronique d'une vapeur atomique.* Note (*) de Mlle **Odette Nédélec** et M. **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous montrons que l'intensité de différents effets (dépolarisation magnétique, précession cohérente) s'interprète à partir de deux données concernant l'excitation : l'inclinaison du jet d'électrons par rapport au champ magnétique et la polarisation en champ nul.

Dans des publications précédentes nous décrivons des expériences de dépolarisation magnétique ([1]) et de précession cohérente ([2]) réalisées en excitant une vapeur atomique par des électrons lents. Nous indiquons une théorie de ce dernier effet dans un cas particulier d'excitation optique ([2]) et nous interprétons la transmission de cohérence « Zeeman » ([8]) le long d'une cascade de niveaux ([3]). Pour traduire l'excitation électronique, nous avons introduit, sans l'expliciter, une matrice σ^0. Cette matrice semble être difficile à construire à partir de données expérimentales et le but de la présente Note est d'expliciter les différents effets observés en utilisant les résultats simples connus sur l'excitation électronique.

Soulignons d'abord le fait que l'excitation par électrons lents (quelques électronvolts) satisfait aux conditions de validité de la théorie du pompage optique par une source ordinaire ([4]). Nous supposerons, en outre, que le temps de vol des électrons est court devant la période de modulation du jet d'électrons, dans les expériences de précession cohérente.

Le système excité, considéré immédiatement après l'excitation, possède la symétrie cylindrique autour du jet : si celui-ci est parallèle à l'axe de quantification Oz (champ magnétique), la matrice d'excitation est diagonale. D'autre part, les conditions de l'excitation électronique sont peu modifiées par la présence d'un champ magnétique fort, parallèle au jet ([5]) : nous supposerons donc, l'intensité du champ étant faible, qu'il en est de même si l'angle jet-champ β varie, et nous négligeons la courbure du jet par le champ. Ces hypothèses se trouveront justifiées *a posteriori* par le bon accord des résultats théoriques et expérimentaux. Nous pouvons donc obtenir la matrice d'excitation $\sigma^0(\beta)$ en transformant la matrice $\sigma^0(\beta = 0)$, dans une rotation d'angles d'Euler $\alpha = 0$, β, $\gamma = 0$ ([6])

$$\sigma^0(\beta) = r^J(\beta)\, \sigma^0(\beta = 0)\, r^J(\beta)^+.$$

Précisons l'expression donnant l'intensité de la lumière observée dans le cas d'un niveau de moment cinétique quelconque J, excité directement par le bombardement électronique; nous écrirons séparément les termes correspondant aux différents types de transitions; les notations sont celles

de [3], mais nous conservons dans ces expressions les composantes standard de l'opérateur moment dipolaire électrique D [6] :

$$I_\pi = \cos^2\beta' \left[\sum_{m\mu} \langle m \,|\, \underset{m=\mu}{D_0} \,|\, \mu \rangle \langle \mu \,|\, D_0 \,|\, m \rangle \sigma^0_{mm}(\beta) \right] . A\Gamma . I_0,$$

$$I_\sigma = \frac{\sin^2\beta'}{2} \left[\sum_{m\mu} \langle m \,|\, \underset{m=\mu\pm1}{D_{\pm1}} \,|\, \mu \rangle \langle \mu \,|\, D^*_{\pm1} \,|\, m \rangle \sigma^0_{mm}(\beta) \right] . A\Gamma . I_0,$$

$$I_{\sigma^+\sigma^-} = - \frac{\sin^2\beta'}{2} \left[\sum_{mm'\mu} \frac{1}{2} \langle m' \,|\, \underset{m-m'=\pm2}{D_{\pm1}} \,|\, \mu \rangle \langle \mu \,|\, D^*_{\mp1} \,|\, m \rangle \sigma^0_{mm'}(\beta) \right] . B\Gamma . I_0,$$

$$I_{\sigma^+\sigma^-\pi} = - \frac{\sin\beta'\cos\beta'}{\sqrt{2}} \left[\sum_{mm'\mu} \frac{1}{2} \left\langle m' \,\middle|\, \underset{m-m'=\pm1;\; m,\, m'\geq\mu}{D_{\substack{0\\+1}}} \,\middle|\, \mu \right\rangle \left\langle \mu \,\middle|\, D^*_{\substack{-1\\0}} \,\middle|\, m \right\rangle \sigma^0_{mm'}(\beta) \right] . C\Gamma . I_0.$$

$$+ \frac{\sin\beta'\cos\beta'}{\sqrt{2}} \left[\sum_{mm'\mu} \frac{1}{2} \left\langle m' \,\middle|\, \underset{m-m'=\pm1;\; m,\, m'\leq\mu}{D_{\substack{0\\-1}}} \,\middle|\, \mu \right\rangle \left\langle \mu \,\middle|\, D^*_{\substack{+1\\0}} \,\middle|\, m \right\rangle \sigma^0_{mm'}(\beta) \right] . C\Gamma . I_0.$$

Les facteurs A, B, C sont écrits respectivement, pour la dépolarisation magnétique en (I), pour la précession cohérente en (II); dans les expressions B et C de (II), nous n'avons écrit que le terme correspondant à une résonance $\omega = + |m - m'| \omega_e$:

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} A = \dfrac{1}{\Gamma}; & \\ B = \dfrac{2\cos(-\varphi_2 - 2\alpha')}{\sqrt{\Gamma^2 + 4\omega_e^2}}, & \operatorname{tg}\varphi_2 = \dfrac{-2\omega_e}{\Gamma}; \\ C = \dfrac{2\cos(-\varphi_1 - \alpha')}{\sqrt{\Gamma^2 + \omega_e^2}}, & \operatorname{tg}\varphi_1 = \dfrac{-\omega_e}{\Gamma}; \end{cases}$$

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} A = \dfrac{1}{\Gamma} + \dfrac{\cos(\omega t - \varphi_0)}{\sqrt{\Gamma^2 + \omega^2}}, & \operatorname{tg}\varphi_0 = \dfrac{\omega}{\Gamma}; \\ B = \dfrac{\cos(\omega t - \varphi_2 - 2\alpha')}{\sqrt{\Gamma^2 + (\omega - 2\omega_e)^2}}, & \operatorname{tg}\varphi_2 = \dfrac{\omega - 2\omega_e}{\Gamma}; \\ C = \dfrac{\cos(\omega t - \varphi_1 - \alpha')}{\sqrt{\Gamma^2 + (\omega - \omega_e)^2}}, & \operatorname{tg}\varphi_1 = \dfrac{\omega - \omega_e}{\Gamma}. \end{cases}$$

Exprimons les composantes standard de D en fonction de D_x, D_y, D_z :

$$I_\pi = I_0 A\Gamma \cos^2\beta' \operatorname{tr}(\sigma^0(\beta)\, D_z^2),$$

$$I_\sigma = I_0 A\Gamma \frac{\sin^2\beta'}{2} \operatorname{tr}(\sigma^0(\beta)\, (D_x^2 + D_y^2)),$$

$$I_{\sigma^+\sigma^-} = I^0 C\Gamma \frac{\sin^2\beta'}{4} \operatorname{tr}(\sigma_0(\beta)\, (D_x^2 - D_y^2)),$$

$$I_{\sigma^+\sigma^-\pi} = I_0 C\Gamma \sin\beta' \cos\beta' \operatorname{tr}(\sigma_0(\beta)\, (D_x D_z)).$$

Appelons O l'un quelconque de ces opérateurs et $\langle O \rangle$ sa valeur moyenne.

Une transformation unitaire ne changeant pas la trace,

$$\langle O \rangle = \operatorname{tr}(\sigma_0(\beta)\, O) = \operatorname{tr}(r^J(\beta)\, \sigma^0(\beta = 0)\, r^J(\beta)^+ O) = \operatorname{tr}(\sigma^0(\beta = 0)\, r_J(\beta)^+ O\, r^J(\beta)).$$

Les transformés par rotation des opérateurs D_x, D_y, D_z sont [6] :

$$r(\beta)^+ D_x\, r(\beta) = \cos\beta\, D_x + \sin\beta\, D_z,$$
$$r(\beta)^+ D_y\, r(\beta) = D_y,$$
$$r(\beta)^+ D_z\, r(\beta) = -\sin\beta\, D_x + \cos\beta\, D_z.$$

En tenant compte du fait que $\sigma^0(\beta = 0)$ est diagonale, nous pouvons poser

$$I_0\, \mathrm{tr}(\sigma^0(\beta = 0)\, D_z^2) = I_\pi(\beta = 0\,;\, \beta' = 0) = I_\parallel\,;$$
$$I_0\, \mathrm{tr}(\sigma^0(\beta = 0)\, D_x^2) = I_0\, \mathrm{tr}(\sigma^0(\beta = 0)\, D_y^2) = \frac{1}{2} I_\sigma\left(\beta = 0\,;\, \beta' = \frac{\pi}{2}\right) = I_\perp.$$

$I_\parallel$ et $I_\perp$ désignent respectivement les intensités observées avec une polarisation parallèle ou perpendiculaire au jet électronique, le champ magnétique étant parallèle au jet ou nul. Nous obtenons ainsi :

$$I_\pi \quad = A\Gamma \cos^2\beta' [I_\parallel - \sin^2\beta\, (I_\parallel - I_\perp)],$$
$$I_\sigma \quad = A\Gamma \frac{1}{2} \sin^2\beta' [2 I_\perp + \sin^2\beta\, (I_\parallel - I_\perp)],$$
$$I_{\sigma^+\sigma^-} = B\Gamma \frac{1}{2} \sin^2\beta' \left[\frac{1}{2} \sin^2\beta\, (I_\parallel - I_\perp)\right],$$
$$I_{\sigma^+\sigma^-\pi} = C\Gamma \sin\beta' \cos\beta' [\sin\beta \cos\beta\, (I_\parallel - I_\perp)].$$

Tous les phénomènes anisotropes (polarisation, modulation résonnante) s'expriment en fonction de la quantité $I_\parallel - I_\perp$. Si l'excitation a la symétrie sphérique (σ_0 est un scalaire), ce terme est nul.

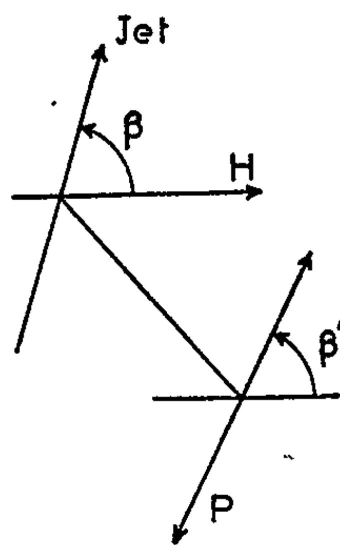


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Nous pouvons généraliser ces résultats au cas où le niveau excité considéré est peuplé par cascade à partir d'un niveau supérieur. Considérons le terme indépendant de l'évolution du système [3] :

$$\sum_{ff'} C(F, f\,; f - d, d)\, C(F, f'\,; f' - d', d')\, \sigma^0_{ff'}(\beta) = \sigma^0_{dd'}(\beta), \qquad (f - f' = d - d').$$

Ce terme permet de déterminer la matrice $\sigma^0(\beta = 0)$ dans le niveau D, en fonction de la matrice $\sigma^0(\beta = 0)$ dans le niveau F et nous sommes ramenés à un problème identique au précédent. $I_\parallel$ et $I_\perp$ désigneront dans

ce cas les intensités issues du niveau D provenant exclusivement de l'excitation par le niveau F; les termes d'évolution désigneront l'évolution successive dans F et D ([3]).

Nous avons vérifié expérimentalement la variation d'amplitude des signaux $\sigma^+\sigma^-$ et $\sigma^+\sigma^-\pi$ en fonction de β, la résonance, par précession cohérente ayant lieu dans le niveau $5d^9\,6s^2\,6p\,{}^3F_4$ du mercure ([7]), l'observation se faisant sur la transition $6\,{}^3D_3 - 6\,{}^3P_2$. Pour ces deux signaux, les valeurs du champ à la résonance sont respectivement telles que $\omega_F = \omega/2$ et $\omega_F = \omega$; la polarisation d'observation β', telle que $\text{tg}\,\beta' = 2$, permet de voir chacun des deux signaux atténués de la même façon (4/5)

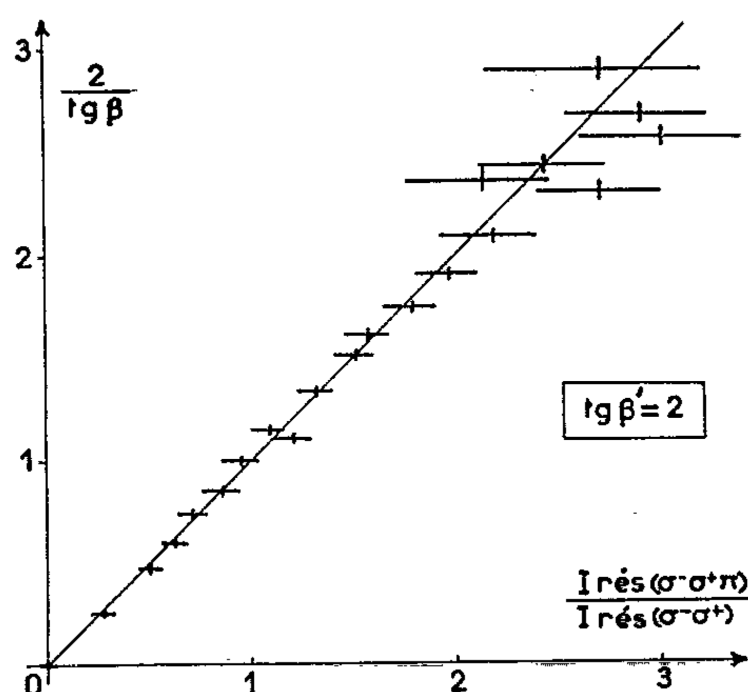


Fig. 2. — La droite est théorique, les points sont expérimentaux.

par rapport aux polarisations optimales d'observation. Pour chaque valeur de β, nous déterminons le rapport des intensités de ces deux modulations résonnantes. Le rapport théorique est :

$$\frac{I_{\text{rés}}\,\sigma^+\sigma^-}{I_{\text{rés}}\,\sigma^+\sigma^-\pi} = \frac{\text{tg}\,\beta}{2}.$$

La figure 2 montre les résultats obtenus expérimentalement. L'accord apparaît comme satisfaisant, dans la limite des valeurs de β permettant la mesure des intensités des deux résonances.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) Mme A. Faure, Mlle O. Nédélec et J. C. Pebay-Peyroula, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5088.
([2]) Mlle O. Nédélec, Mme M. N. Deschizeaux et J. C. Pebay-Peyroula, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3130.
([3]) Mlle O. Nédélec, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5607.
([4]) C. Cohen-Tannoudji, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 423, réf. 439.
([5]) R. H. Mac Farland et E. A. Soltysik, *Phys. Rev.*, 127, n° 6, 1962, p. 2090.
([6]) A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, 1960, p. 451 et 899, app. C.
([7]) G. Goullet et J. C. Pebay-Peyroula, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 93.
([8]) J. Brossel, *Cours de l'École d'Été des Houches*, année 1964 (à paraître).

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Grenoble* et *Délégation générale à la Recherche scientifique*.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Interprétation des expériences de croisements de niveaux de structure fine excités par bombardement électronique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Descoubes**, présentée par M. Alfred Kastler.

On sait que le bombardement par des électrons monocinétiques lents peuple sélectivement les sous-niveaux Zeeman de certains niveaux atomiques excités [(1), (2)], lorsque la vitesse des électrons est parallèle au champ magnétique statique $\vec{H}_0$ (« bombardement longitudinal »). Dans le cas où la vitesse fait un angle θ avec $\vec{H}_0$, le bombardement électronique induit de la « cohérence hertzienne » entre certains sous-niveaux. C'est ainsi qu'on a observé, dans le cas où $\theta = 90^\circ$ (« bombardement transversal »), l'effet Hanle de dépolarisation magnétique [(1), (3)], la modulation de la lumière émise après excitation par électrons pulsés [(4), (5)], des effets de croisements de niveaux (6). Le but de la présente Note est de donner de cette dernière expérience une interprétation quantitative.

Pour fixer les idées, nous considérons les croisements de niveaux de structure fine, qui ont été observés (6) dans le cas des termes n^3P de l'atome ^{4}He sur les transitions $n^3P_{2,1,0}—2^3S_1$. $\vec{H}_0$ étant parallèle à Oz, nous prenons la vitesse des électrons dans le plan zOx, Oy étant perpendiculaire à zOx. Par ailleurs, nous admettons que l'atome, initialement dans l'état fondamental 1^1S_0, est excité, par choc électronique, dans l'état n^3P, puis émet un photon en retombant dans le niveau métastable 2^3S_1. Par analogie avec le cas du cycle de pompage optique (8), nous supposons que l'évolution du système atomique se fait en trois étapes *indépendantes* : *a.* excitation par choc $1^1S_0 \rightarrow n^3P$; *b.* évolution propre dans l'état n^3P; *c.* émission spontanée $n^3P \rightarrow 2^3S_1$.

Pour que ces hypothèses soient légitimes, il faut que la population du niveau fondamental soit peu affectée par l'excitation, que les électrons incidents forment des paquets d'onde dont la largeur dans l'échelle des fréquences est grande devant la largeur naturelle Γ des sous-niveaux excités, et que la fréquence de la raie optique soit grande devant Γ. Il convient de remarquer en outre que nous ne tenons ici aucun compte des phénomènes de cascade [(4), (7)].

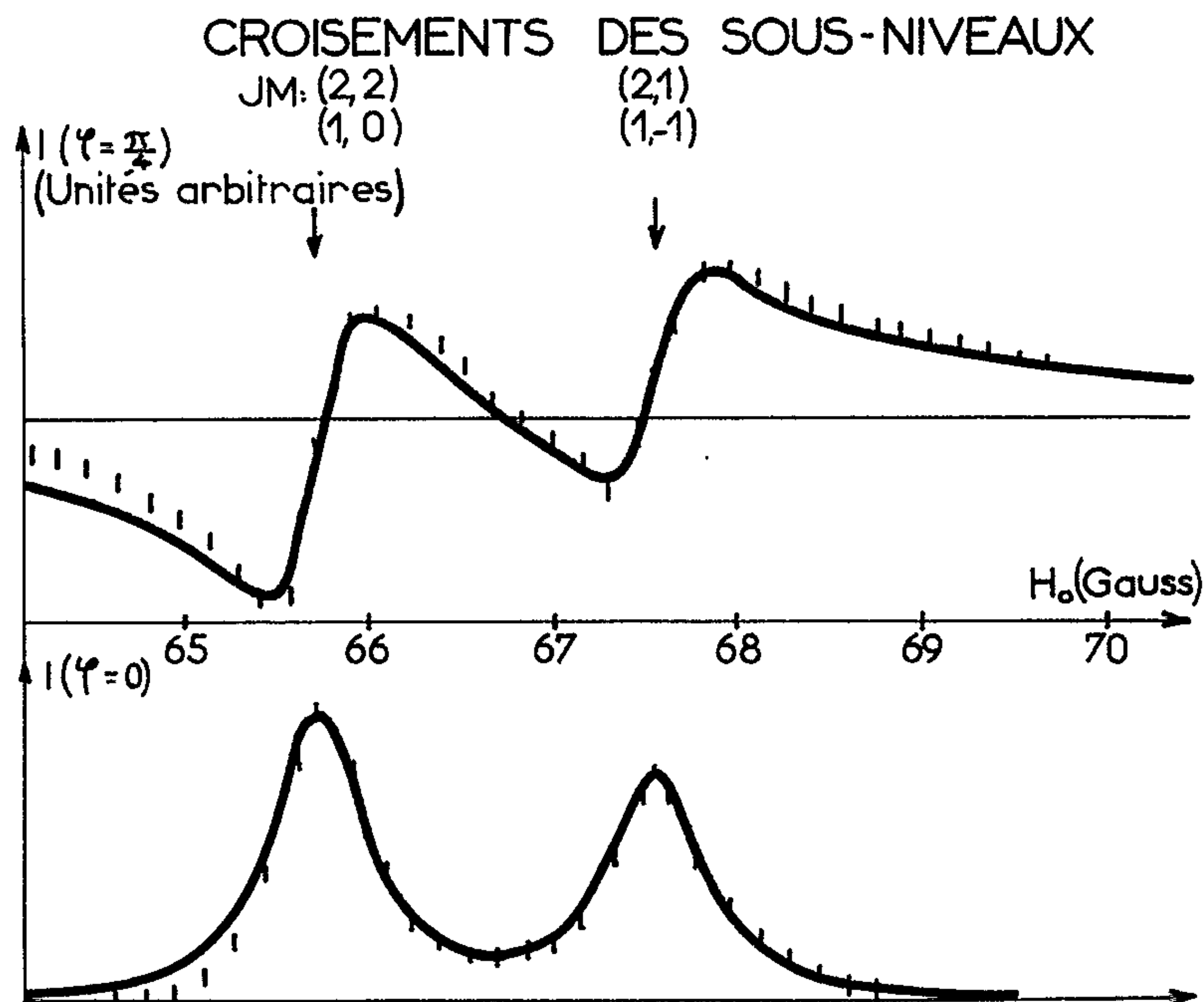
Sous ces conditions, toujours largement réalisées, l'équation d'évolution de la matrice densité σ du système atomique s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d^{(1)}\sigma}{dt} + \frac{d^{(2)}\sigma}{dt} + \frac{d^{(3)}\sigma}{dt},$$

où les trois dérivées représentent respectivement les vitesses d'évolution de σ au cours des trois processus a, c, b considérés séparément.

Suivant le formalisme développé par Cohen-Tannoudji [8], nous cherchons la solution en régime permanent de cette équation. La valeur stationnaire de σ permet de déduire toutes les grandeurs physiques observables. Nous calculerons seulement l'intensité lumineuse émise dans une direction donnée avec une polarisation donnée $\vec{e}_\lambda$.

1. Calcul de $d^{(1)}\sigma/dt$. — Nous nous intéressons à la vitesse d'évolution de σ lors du passage de l'état diamagnétique $1\,{}^1S_0$ à l'état n^3P. Nous désignons par $|\mathcal{J}M\rangle$ les états propres du hamiltonien $\mathcal{H}$, en présence de $\vec{H}_0$,



Observation des croisements $\Delta M = 2$ dans la direction $Oz(\overrightarrow{Ox}, \vec{e}_\lambda) = \varphi$.

avec les valeurs propres $E_{\mathcal{J}M}$, étant entendu que ces états propres deviennent, en champ faible, les états propres $|JM\rangle$ communs à $\vec{J}^2$ et J_z, qui représentent les sous-niveaux Zeeman des niveaux $n^3P_{2,1,0}$.

Dans le cas du bombardement longitudinal, nous supposerons que $d^{(1)}\sigma/dt$ est une matrice ρ_0 diagonale en m_S et m_L dans la représentation $|m_S m_L\rangle$ et que ses éléments sont indépendants de m_S. (Donc, dans ce cas, il n'apparaît dans l'état excité aucun moment magnétique transversal global.) Cette hypothèse est due à Percival et Seaton [9]. Ses conditions de validité sont :

— l'interaction atome-électron est purement électrostatique, donc indépendante du spin (on néglige tout échange de spin);

— le moment orbital $\vec{L}$ et le spin $\vec{S}$ n'ont pas le temps de se coupler pendant la durée du processus d'excitation électronique (sinon, le bombardement qui agit sur m_L agirait sur m_S grâce au couplage $\vec{L}, \vec{S}$); il faut,

pour cela, que la dispersion en énergie du paquet d'ondes incident soit grande devant la structure fine de l'état excité;

— le niveau fondamental est un état S.

Alors les éléments de matrice de ρ_0 ne dépendent que de $|m_L|$ et sont donnés par

$$\langle m_S m_L | \rho_0 | m'_S m'_L \rangle = \frac{N_0 \mathcal{J}}{2S+1} Q_{|m_L|} \delta_{m_S m'_S} \delta_{m_L m'_L},$$

où N_0 est le nombre d'atomes par unité de volume, $\mathcal{J}$ la densité de courant électronique, $Q_{|m_L|}$ la section efficace d'excitation du sous-niveau $|m_S m_L\rangle$.

Si R est la matrice de la rotation d'angle θ autour de Oy, on aura alors

$$\frac{d^{(1)}\sigma}{dt} = \rho = R\rho_0 R^{-1},$$

d'où les éléments $\langle \mathcal{J} M | \rho | \mathcal{J}' M' \rangle$ cherchés.

2. Calcul de $d^{(2)}\sigma/dt$ et $d^{(3)}\sigma/dt$. — Le calcul ([8]) donne

$$\frac{d^{(2)}\sigma}{dt} = -\Gamma\sigma \qquad \text{et} \qquad \frac{d^{(3)}\sigma}{dt} = -i[\mathcal{H}, \sigma].$$

3. Valeur stationnaire de σ. — On trouve

$$\langle \mathcal{J} M | \sigma | \mathcal{J}' M' \rangle = \frac{\langle \mathcal{J} M | \rho | \mathcal{J}' M' \rangle}{\Gamma + i(E_{\mathcal{J} M} - E_{\mathcal{J}' M'})}.$$

4. L'intensité lumineuse émise, avec un vecteur électrique $\vec{e}_\lambda$ de cosinus directeurs α, β, γ, dans une direction perpendiculaire à $\vec{e}_\lambda$, lors des transitions $|\mathcal{J} M\rangle \to |j\mu\rangle$ entre l'état excité n^3P et l'état inférieur 2^3S_1, est donnée ([8]) par

$$I = \frac{3\Gamma}{8\pi} \sum_{\mathcal{J} M, \mathcal{J}' M', j\mu} \langle j\mu | \vec{e}_\lambda . \vec{D} | \mathcal{J} M \rangle \langle \mathcal{J} M | \sigma | \mathcal{J}' M' \rangle \langle \mathcal{J}' M' | \vec{e}^{\,*}_\lambda . \vec{D} | j\mu \rangle,$$

où $\vec{D} = e\vec{r}$ est le « moment électrique dipolaire » de l'atome. On trouve que I varie très vite en fonction de H_0 au voisinage des points de croisements de structure fine. Dans le cas particulier d'une polarisation $\vec{e}_\lambda$ linéaire, on obtient pour la partie rapidement variable les expressions (1) et (2) (on pose $\Delta E = E_{\mathcal{J} M} - E_{\mathcal{J}' M'}$)

$$(1) \qquad I_1 = A_1 (Q_1 - Q_0) \sin\theta \cos\theta \frac{\gamma(\alpha\Gamma + \beta \Delta E)}{\Gamma^2 + (\Delta E)^2} \qquad (M = M' + 1),$$

$$(2) \qquad I_2 = A_2 (Q_1 - Q_0) \sin^2\theta \frac{(\alpha^2 - \beta^2)\Gamma + 2\alpha\beta \Delta E}{\Gamma^2 + (\Delta E)^2} \qquad (M = M' + 2),$$

A_1 et A_2 sont des constantes dont le rapport est calculable.

5. CONSÉQUENCES PHYSIQUES. — Comme dans toutes les expériences analogues, il est nécessaire d'exciter et de détecter de manière « cohérente ».

a. Excitation « cohérente ». — L'amplitude de I_2 (croisements $\Delta M = 2$) sera maximale pour $\theta = 90^o$; celle de $I_1(\Delta M = 1)$, nulle pour $\theta = 90^o$, sera maximale pour $\theta = 45^o$. Si $\theta = 0$ (excitation « incohérente »), aucun croisement n'est observable.

De plus, *il est nécessaire d'opérer dans des conditions où le bombardement longitudinal créerait une différence de population* $(Q_1 - Q_0 \neq 0)$.

b. Détection « cohérente ». — Les résultats, bien connus ([8]), sont obtenus en remplaçant dans les équations (1) et (2) α, β, γ par leurs valeurs. Par exemple, pour une *observation dans la direction* Oz, $\gamma = 0$, donc les croisements $\Delta M = 1$ sont inobservables. Les variations de I_2 en fonction de H_0 sont représentées par des courbes d'absorption pour $\vec{e}_\lambda // Ox(\alpha = 1 ; \beta = 0)$ ou $\vec{e}_\lambda // Oy(\alpha = 0, \beta = 1)$, de dispersion si $\vec{e}_\lambda$ est à 45° de Ox et Oy $(|\alpha| = |\beta| = 1/\sqrt{2})$.

Les courbes relatives aux croisements $\Delta M = 2$ ont été construites dans le cas du bombardement transversal, quand on observe dans la direction Oz, le vecteur $\vec{e}_\lambda$ faisant avec Ox l'angle φ. La figure montre les courbes théoriques et, sur le même graphique, les points expérimentaux. Les différences observées ont pour origine le « fond » continu observé expérimentalement ([6]), qui varie avec H_0 et les phénomènes inévitables de cascade.

Il convient de mentionner l'influence de la force de Laplace sur les électrons. Dans le cas du bombardement transversal, on montre que, pour en tenir compte, il suffit de prendre l'axe Ox parallèle à la corde sous-tendant les trajectoires électroniques et de multiplier I_2 par $\sin(l/r)$, où l est la longueur de la trajectoire et r son rayon.

Les considérations sont généralisables au cas d'autres niveaux excités. Les calculs sont plus compliqués, mais n'apportent comme résultat physique supplémentaire que des renseignements sur les valeurs relatives des $Q_{|m_L|}$.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

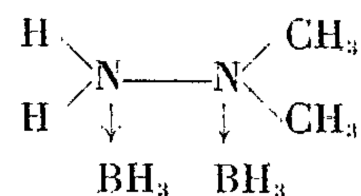
([1]) H. W. B. SKINNER et E. T. S. APPLEYARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 117, 1928, p. 224.
([2]) J. C. PEBAY-PEYROULA, *Thèse*, Paris, 1959; *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721.
([3]) A. FAURE, O. NÉDÉLEC et J. C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5088.
([4]) O. NÉDÉLEC, M. N. DESCHIZEAUX et J. C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3130.
([5]) E. G. ALEKSANDROV, *Optics and Spectroscopy*, 16, 1964, p. 209; *Optika ai Spectroscopiya*, 16, 1963, p. 377.
([6]) J. P. DESCOUBES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 327.
([7]) O. NÉDÉLEC, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5607.
([8]) C. COHEN-TANNOUDJI, *Thèse*, Paris, 1962 et *Rendiconti S. I. F.*, 17, 1962, p. 240.
([9]) I. C. PERCIVAL et M. J. SEATON, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A, 251, 1958, p. 113.

(*Laboratoire de Physique de l'E. N. S.*, *24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Étude des spectres infrarouges de la* 1.1-*diméthyl-hydrazine-diborane*. Note (*) de Mme **Colette Belinski**, MM. **Guy Français**, **Charles Horny** et **François Xavier Lalau Keraly**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges de la 1.1-diméthyl-hydrazine-diborane font apparaître la transformation chimique du produit lors de sa stabilisation par chauffage.

Le diborane réagit sur la 1.1-diméthyl-hydrazine pour donner un composé d'addition de formule (I)



Ce produit, très peu stable sous l'effet de la température, peut être stabilisé par un chauffage ménagé dans du benzène bouillant (II).

L'analyse du composé ainsi obtenu montre qu'on a opéré une transformation du produit initial, par un départ d'hydrogène.

Les spectres infrarouges des composés (I) et (II) permettent d'expliquer cette transformation.

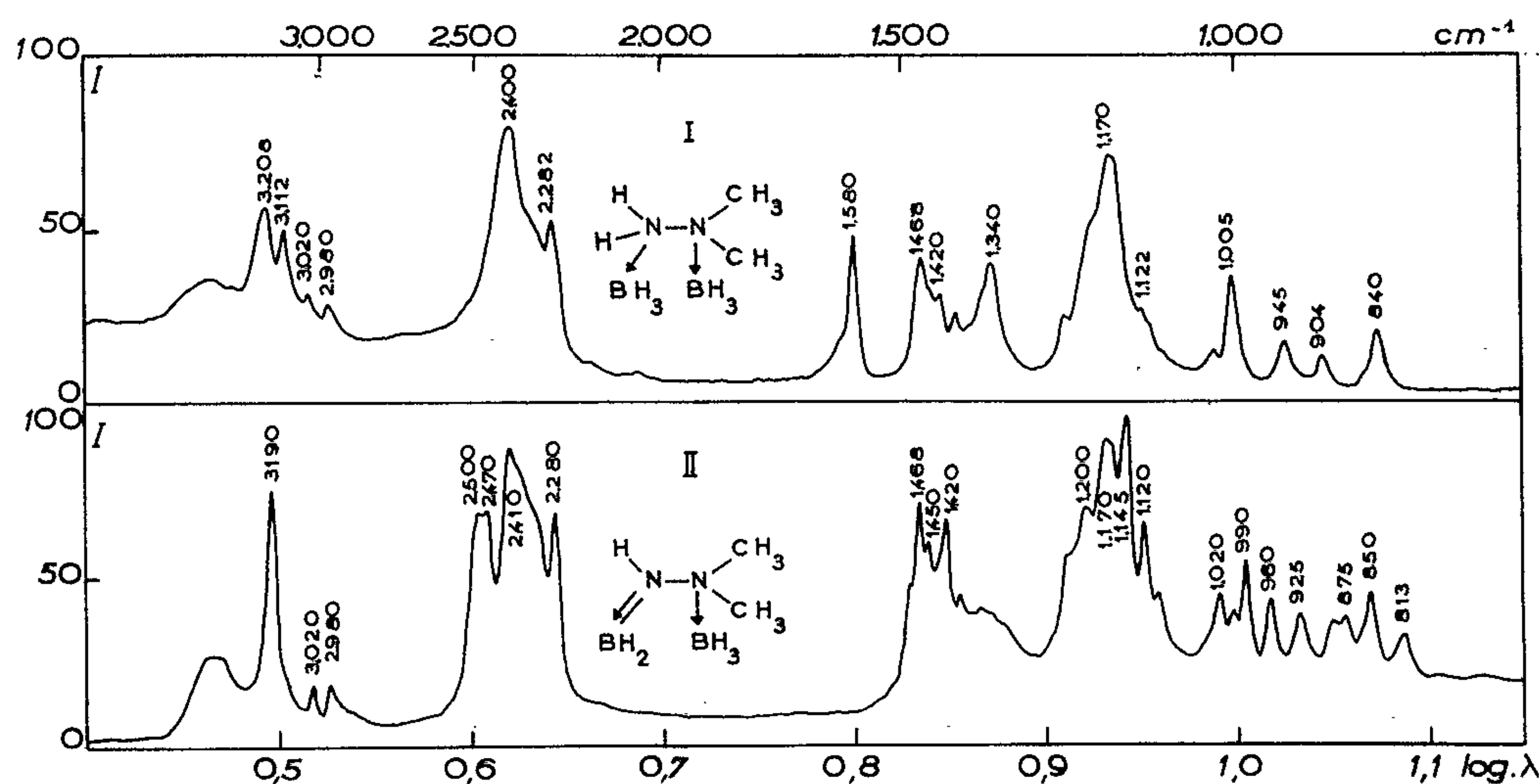
La figure représente ces spectres obtenus entre 4 000 et 600 cm^{-1} (en abscisses) avec les transmissions de 0 à 100 % (en ordonnées), sur un appareil Belin licence O.N.E.R.A., à double faisceau et optique en chlorure de sodium. La technique utilisée pour l'obtention de ces spectres est celle des pastilles au bromure de potassium.

Les principales bandes de ces spectres peuvent recevoir l'interprétation suivante :

Sur le spectre du composé (I) apparaissent à 3 208 et 3 112 cm^{-1} les bandes de vibration de valence antisymétrique et symétrique $\nu(NH_2)$ et à 3 020 et 2 980 cm^{-1} les bandes équivalentes $\nu(CH_3)$. Les pics à 2 400 et 2 282 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de valence $\nu(BH_3)$. A 1582 cm^{-1} apparaît la bande de déformation $\delta(NH_2)$ et à 1460 et 1430 cm^{-1} les bandes de déformation $\delta(CH_3)$ antisymétrique et symétrique. La bande très importante à 1170 cm^{-1} provient sans doute des vibrations de déformation $\delta(BH_3)$. Quant au pic, qui apparaît à 1340 cm^{-1}, il semble être dû à une impureté et aurait pour origine la vibration $\nu(BO)$.

La comparaison avec le spectre du composé (II) montre que, dans un cas comme dans l'autre, on se trouve en présence de deux composés voisins, mais non d'un mélange. Il y a des bandes singulières dans chacun des deux spectres qui n'apparaissent que pour une seule des formes, stabilisée ou non stabilisée.

En particulier, dans le spectre du composé (II), les deux bandes de vibration $\nu(NH_2)$ disparaissent pour faire place à une bande unique à 3190 cm^{-1}, tandis que les vibrations $\nu(CH_3)$ n'ont pas changé. Il s'agit donc, dans le premier cas, d'une hydrazine substituée à fonction amine primaire, tandis que dans le second cas, la vibration unique correspond à une vibration de valence amine secondaire. Ceci est confirmé par la disparition totale du pic à 1582 cm^{-1}. Cette bande qui est intense dans les spectres des amines primaires est pour ainsi dire inexistante dans ceux de la plupart des amines secondaires, parce que produite par la déformation $\nu(NH)$, qui est alors extrêmement faible.



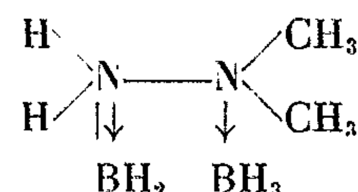
I. Diméthyl-hydrazine-diborane.
II. Diméthyl-hydrazine-diborane stabilisé.

Sur le flanc de la bande à 2 400 cm^{-1} apparaît un doublet à 2 500 et 2 470 cm^{-1}. Par analogie avec les positions des bandes $\nu(=CH_2)$ et $\nu(—CH_3)$, on peut penser que ce doublet a pour origine les vibrations $\nu(=BH_2)$ dont les fréquences seraient plus élevées que celles attribuées aux $\nu(—BH_3)$.

Les vibrations de déformation correspondantes apparaîtraient alors à 1145 et 1120 cm^{-1} sur le spectre (II).

Quant aux bandes de vibration $\delta(CH_3)$, elles apparaissent encore à 1468 et 1420 cm^{-1} montrant ainsi que les groupements méthyle, fixés sur le second atome d'azote, n'ont pas été touchés par la transformation.

Ces considérations amènent à écrire la formule du nouveau composé



où le départ d'hydrogène observé serait effectué au détriment d'un atome d'hydrogène fixé sur l'azote en même temps que d'un atome d'hydrogène fixé au bore.

La liaison B—N formée aurait alors un très fort caractère de double liaison.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(*Laboratoires O.N.E.R.A.*,
29, *av. de la Division Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la conductivité électrique du* V_2O_5.
Note (*) de M. **Johan Haemers**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans cette Note, nous communiquons les résultats de mesures de la conductibilité électrique de monocristaux de V_2O_5 de haute pureté en fonction de la température. Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] se sont déjà intéressés à ce problème. Dans certains cas les déterminations ont été effectuées sur des poudres ou des agglomérats plus ou moins compacts, obtenus par compression. Dans ces conditions, la surface des grains joue un rôle perturbateur non négligeable, et peut donner lieu à des erreurs considérables. Boros (4), Hochberg et Sominski (5) ont utilisé des monocristaux de faibles dimensions. Le premier auteur déduit de la droite, représentant $\log \sigma$ en fonction de $1/T$, une énergie d'activation de 0,4 eV, les seconds 0,45 eV. D'autre part, Krkh (6) qui a utilisé des spécimens de plus grandes dimensions, obtient un graphique qui se présente sous la forme de deux droites d'inclinaison différente dont le point d'intersection correspond à $T = 33^\circ C$. Les énergies d'activation qu'on peut en déduire sont 0,42 et 0,21 eV, respectivement en dessous et au-dessus de cette température. Ce résultat est interprété, sur la base d'un travail d'Arsenjewa et Kurchatov (7), comme une discontinuité dans la concentration des donneurs.

On constate donc qu'on est en présence d'un ensemble de données assez contradictoires, d'autant plus que rien n'est mentionné au sujet de la stœchiométrie des matériaux utilisés. Il est, en effet, bien connu que le V_2O_5 perd facilement de l'oxygène, et peut, comme on l'a montré récemment (8), évoluer d'une façon continue vers des compositions telles que $V_{12}O_{26}$ sans modification profonde du réseau cristallin.

L'existence d'un assez grand nombre de phases ordonnées intermédiaires a été postulée également à partir de mesures magnétiques (9).

C'est pour ces raisons que nous avons repris ce problème, avec le but lointain de pouvoir déduire d'une étude systématique des propriétés optiques et électriques de ce composé, pur, non stœchiométrique ou dopé, des données au sujet de son pouvoir catalytique. Le matériau de départ a été élaboré au laboratoire, en évitant soigneusement toute possibilité de contamination. Le produit ainsi obtenu a ensuite été soumis à un raffinage par zones très poussé. Après cette opération, l'analyse spectrale n'a révélé aucune trace d'impuretés restantes; des résultats préliminaires d'une analyse par activation, qui est beaucoup plus sensible, indiquent de très faibles teneurs en ions perturbateurs. Le point de fusion est de 690°C.

Les monocristaux ont été obtenus par la méthode de la zone fondue, sous 3 atm d'oxygène afin d'empêcher tout départ de ce constituant.

Par clivage, on peut obtenir des échantillons pour les mesures. Les dimensions en sont $\pm$ 15 × 8 × 0,5 mm. L'argent évaporé fournit des contacts ohmiques. Les mesures ont été effectuées entre 85 et 540°K, la méthode employée est celle de Van der Pauw [10]. Aux basses températures,

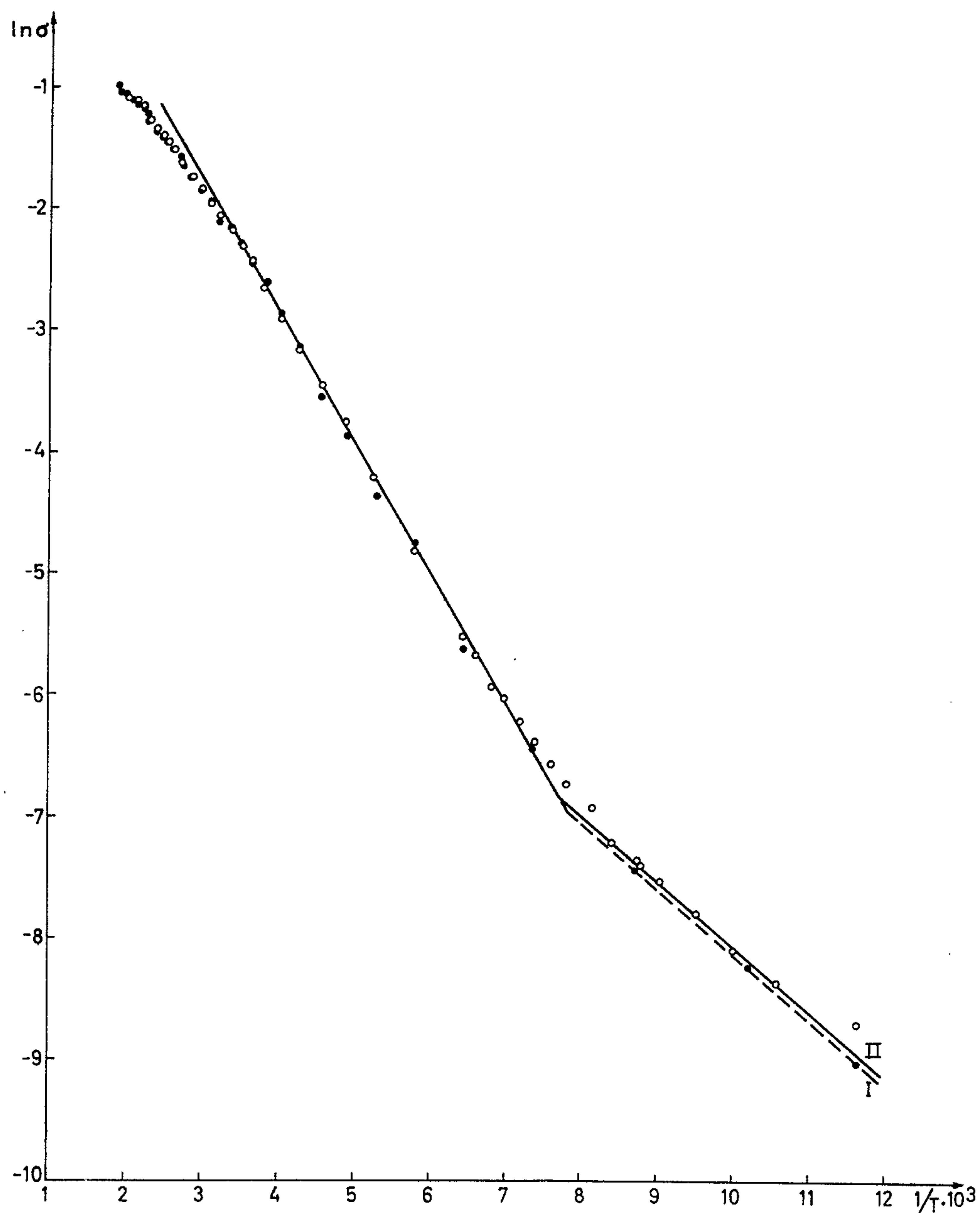


Fig. 1.

la résistance du V_2O_5 atteint $10^{11}\ \Omega$, ce qui implique que la résistance d'isolation de tous les conducteurs doit être meilleure que $10^{13}\ \Omega$. Au-dessus de l'ambiante, la vitesse d'échauffement n'a jamais excédé 1°C/mn. Les valeurs mesurées, représentées par les figures 1 et 2 sont la moyenne

d'une série de mesures sur deux échantillons différents du point de vue de la pureté. Il faudrait, en fait, mesurer dans trois directions différentes pour tenir compte de l'anisotropie du cristal, mais ceci s'est révélé impraticable. Nous voyons que nous obtenons dans les deux cas, deux droites

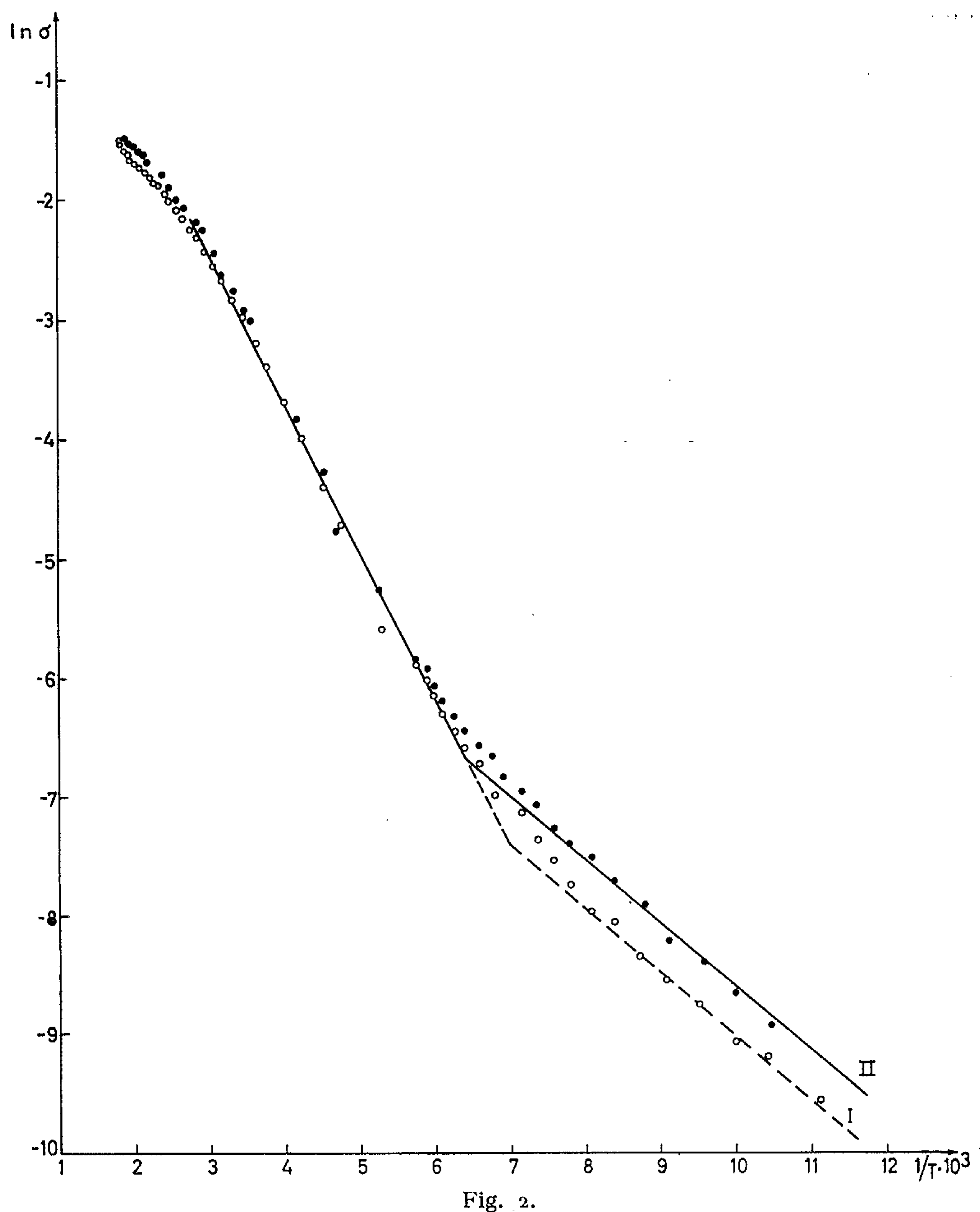


Fig. 2.

dont le point d'intersection se situe aux environs de 128 et 149°K respectivement, et qui semble être très dépendant de la pureté. En effet, lorsqu'on recommence une seconde série de mesures sur un échantillon, la discontinuité se situe à une température légèrement supérieure à celle obtenue

avec un cristal vierge. Il faut en conclure que l'argent formant les électrodes a diffusé dans le cristal lors des mesures aux températures les plus élevées.

Les énergies d'activation déduites de ces résultats sont 0,42 et 0,21 eV; respectivement en dessous et au-dessus du point d'intersection, ce qui est l'inverse de ce qui a été trouvé par Krkh. Des mesures de constante de Hall, qui est très faible, sont en cours, ainsi que l'étude de la résistance électrique en fonction de la déficience en oxygène. Les résultats en seront communiqués ultérieurement.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) H. Clark et J. Berets, *J. Chem. Phys.*, 34, 1960, p. 204.
(2) J. Butler, *Trans. Amer. Farad. Soc.*, 56, 1960, p. 1842.
(3) G. Simard, J. Steger, R. Arnott et L. Siegel, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 1424.
(4) J. Boros, *Z. Physik*, 126, 1949, p. 721.
(5) B. Hochberg et M. Sominski, *J. Exptl. Theoret. Physik* (U. R. S. S.), 13, 1938, p. 198.
(6) I. K. Krkh, *Abh. Staatsuniv. Saratov.*, 14, 1938, p. 54.
(7) Arsenjewa et Kurchatov, *J. Exptl. Theoret. Physik* (U. R. S. S.), 4, 1934, p. 576.
(8) E. Gillis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4765.
(9) K. Kosuge, T. Takada et S. Kachi, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 318.
(10) L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Rep.*, 13, 1958, p. 1.

(*Laboratoire de Cristallographie et d'Études des Solides, Université de Gand, Rozier 6, Belgique.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence de la pression partielle de la vapeur d'eau sur les propriétés optiques des couches minces de calcium.* Note (*) de M. **Bernard Robrieux**, présentée par M. Jean Laval.

Variation des propriétés optiques des couches minces de calcium, lorsque la pression partielle de la vapeur d'eau résiduelle varie, dans l'enceinte où sont préparées et étudiées ces couches.

Introduction. — Pour montrer l'influence des variations de la pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère résiduelle de l'enceinte à projection, sur les propriétés optiques des couches minces de calcium qui sont préparées dans cette enceinte, nous avons étudié deux séries de couches, obtenues dans des conditions identiques :

— vitesse de projection voisine de 10 mμ/s;

— pression dans l'enceinte : 10^{-5} torr.

Pour l'une de ces séries, nous avions placé dans l'enceinte une coupelle contenant de l'anhydride phosphorique. Pour connaître quantitativement son influence sur la composition de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte, nous avons analysé cette atmosphère à l'aide d'un spectrographe de masse du type Omégatron.

Analyse du gaz résiduel. — Le mélange gazeux à analyser est à la pression de 10^{-5} torr. Il est introduit dans la cellule d'analyse, où la pression est d'environ 10^{-7} torr, par une microfuite. Le spectre obtenu correspond à l'ensemble formé par le mélange à analyser et le gaz résiduel du spectrographe de masse.

La composition de ce dernier a donc été étudiée tout d'abord (*fig.* 1). Nous avons ensuite tracé le spectre de l'atmosphère de l'enceinte, dans les conditions de préparation des couches minces de calcium, avec P_2O_5 d'une part, puis sans P_2O_5. Les spectres obtenus sont analogues à celui de la figure 2. Seules varient, d'un cas à l'autre, les hauteurs des différents maximums.

La composition de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte est obtenue par différence entre les pressions partielles données par le graphique de la figure 2, et celles données par le spectre du gaz résiduel de l'omégatron (*fig.* 1). On obtient les résultats suivants :

F (KHz)	320	285	270	252	-	150	145	130	-	100	95	75	-	55	Divers
Masse	14	16	17	18	27	28	29	32	42	44	46	56	60	80	-
% avec P_2O_5	5,6	2,8	2,2	1,7	1	60	1,4	16	1	2	2	1,3	1	1	1
% sans P_2O_5	10,1	3	2	5	0,7	59	0,1	15	0,7	1,5	0,1	1	0,1	0,7	1

On remarque essentiellement que l'anhydride phosphorique absorbe la moitié de l'azote, et les deux tiers de la vapeur d'eau qui restaient dans l'enceinte, sous la pression de 10^{-5} torr.

Connaissant l'importance de l'eau dans la chimie du calcium, on pouvait alors s'attendre à de sensibles modifications des propriétés optiques des couches minces de calcium.

Résultats. — Pour les deux séries de couches étudiées on a mesuré, en incidence normale, les facteurs de réflexion côté vide R, côté support R′, et la transmission T, 40 mn environ après la projection de calcium. La longueur d'onde utilisée pour les mesures était $\lambda = 5\,500$ Å.

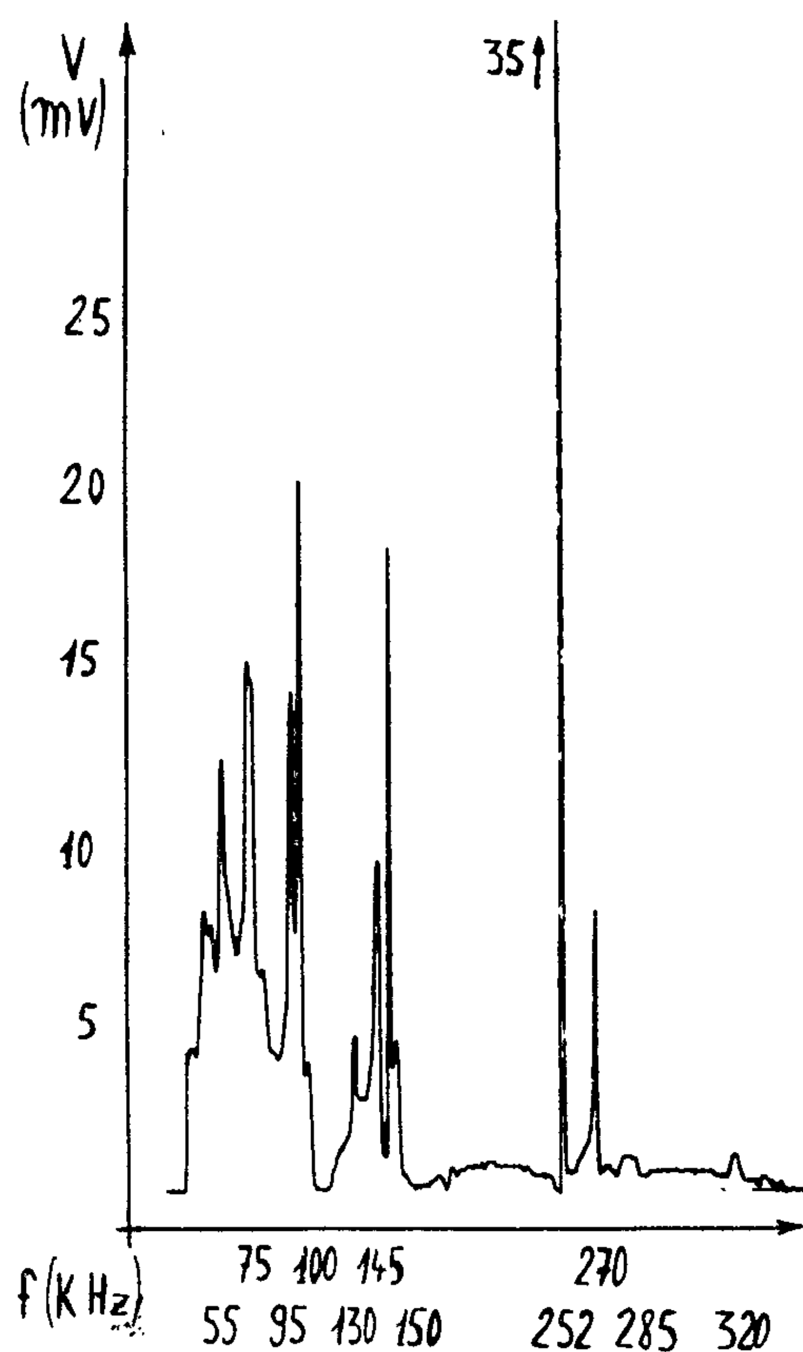


Fig. 1. — Spectre de l'atmosphère résiduelle de la cellule d'analyse.

Les résultats obtenus sont donnés, en fonction de l'épaisseur massique des couches, par les courbes de la figure 3.

On notera la sensible diminution des facteurs de réflexion, aussi bien du côté vide (R) que du côté support (R′). Il y a donc une altération superficielle de la couche, mais aussi une action en profondeur. Cette modification simultanée peut laisser supposer que l'action de la vapeur d'eau se fait sentir au moment même de la projection du métal, modifiant ainsi la structure de toute la couche.

Il faut cependant remarquer que ce n'est pas un phénomène de « getter »; en effet, avant la projection du métal sur le support en quartz, nous évaporons toujours une importante quantité de calcium, le quartz étant

protégé par un écran métallique. C'est seulement après cette opération préliminaire que les spectres sont enregistrés.

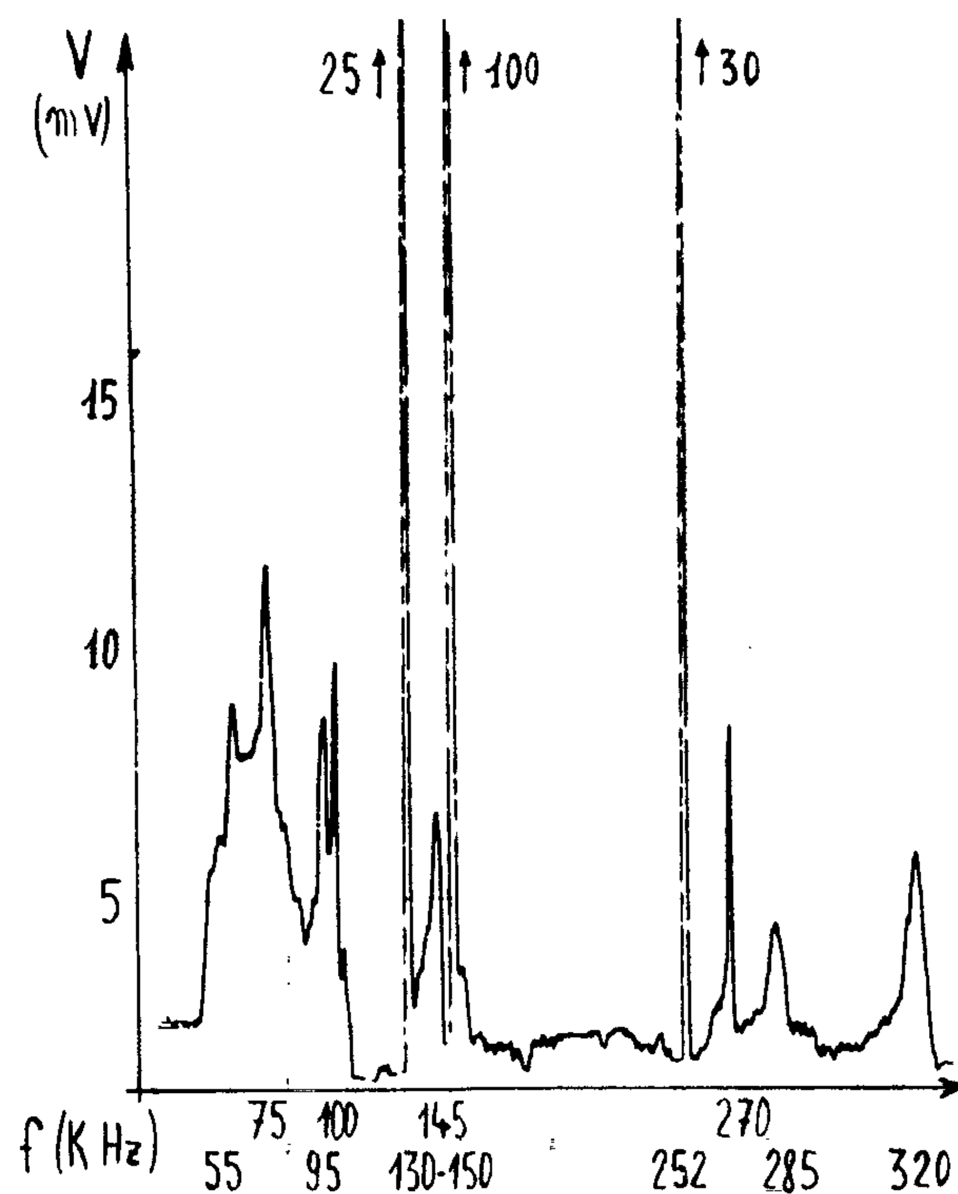


Fig. 2. — Spectre de l'atmosphère résiduelle de l'enceinte.

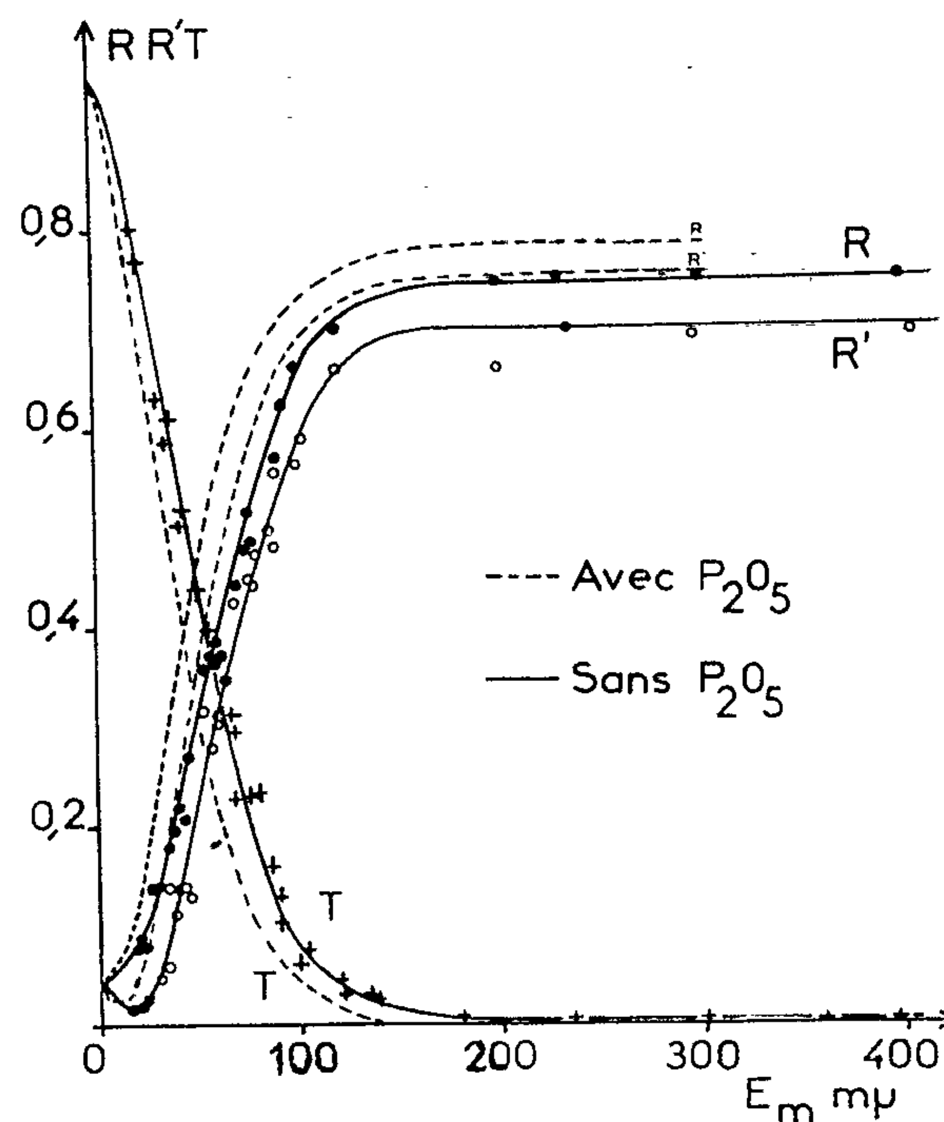


Fig. 3. — Facteurs de réflexion et de transmission.

Avec les valeurs de R, R′ et T relevées sur le graphique de la figure 3, nous avons déterminé l'indice de réfraction ν et l'indice d'extinction $\varkappa$ des couches, par la méthode graphique de Malé ([1]), pour les épaisseurs inférieures à 140 mμ. Pour les couches plus épaisses, nous avons opéré par calcul.

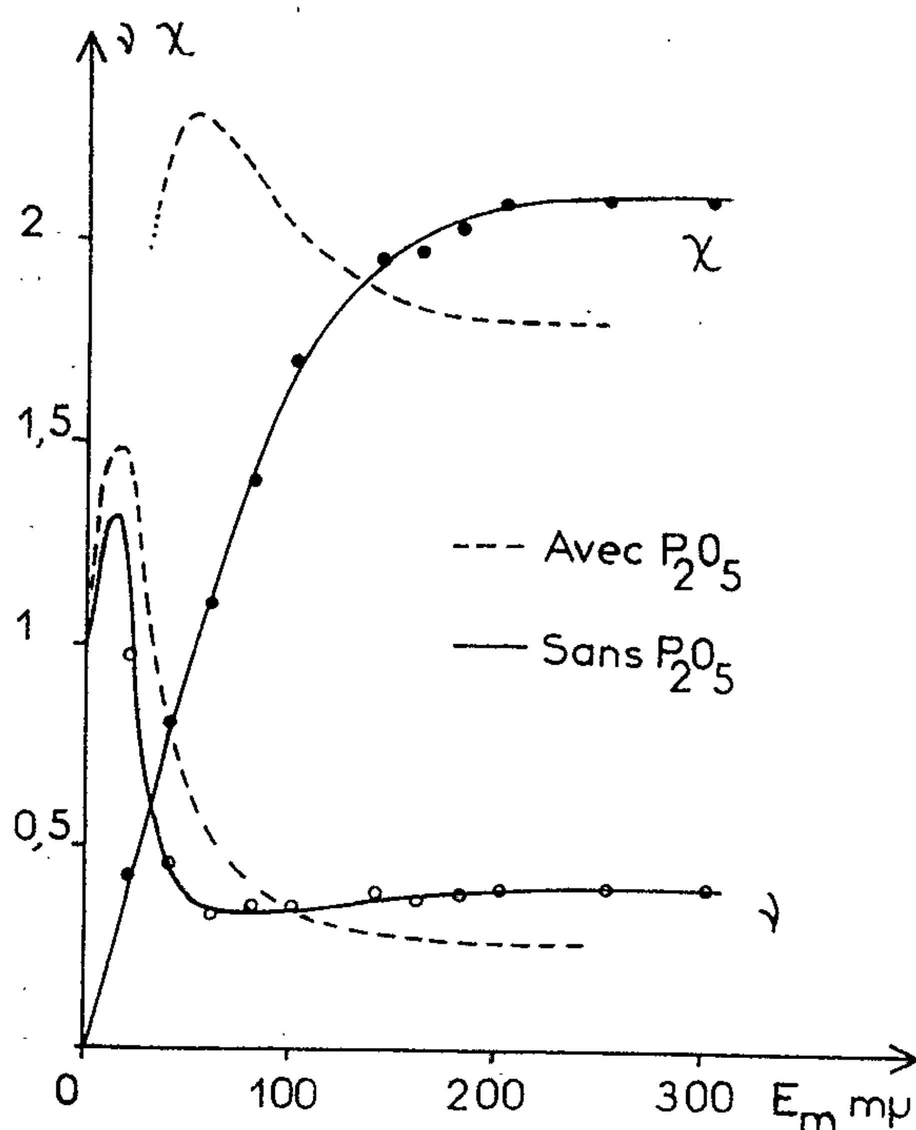


Fig. 4. — Constantes optiques.

Les valeurs obtenues pour ν, dans le cas des couches altérées, diffèrent peu de celles trouvées lorsqu'il y a de l'anhydride phosphorique dans l'enceinte à projection. Pour $\varkappa$, la variation est beaucoup plus grande (*fig.* 4), surtout dans le cas des couches dont l'épaisseur massique est inférieure à 100 mμ.

Cette étude montre la nécessité d'opérer dans un très bon vide, dépourvu notamment de toute trace de vapeur d'eau, pour étudier les propriétés optiques des couches minces de calcium.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

([1]) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

(*Laboratoire d'Électrotechnique de la Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille* 3e, *B.-du-Rh.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Quelques remarques sur la théorie de la résonance électronique de l'ion* Er^{3+} *dans* MgO. Note (*) de MM. **Yves Ayant** et **Élie Belorizky**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le cadre des approximations usuelles, si l'on ajuste le rapport des champs cristallins du quatrième et du sixième ordre pour interpréter les facteurs g des sous-niveaux Zeeman issus du fondamental Γ_8, on ne peut obtenir un accord parfait entre la théorie et l'expérience. On explique partiellement cette différence de l'ordre de 2 % par un mélange de termes qui abaisse le facteur de Landé, avant d'introduire la covalence.

Le spectre de la résonance électronique de l'ion Er^{3+} dans MgO a été étudié par D. Descamps et Y. Merle d'Aubigné [1]. Rappelons qu'on a un système $(4f)^{11}\ {}^4I_{15/2}$ qui, en présence d'un champ cristallin octaédrique, donne lieu à un fondamental appartenant à la représentation Γ_8 du groupe du cube. Les valeurs de g pour une orientation quelconque du champ peuvent être déduites de la simple connaissance des valeurs g_1 et g_2 correspondant aux transitions $3/2 \to -3/2$ et $1/2 \to -1/2$ pour $\vec{H} /\!/ [100]$ [2] (voir *fig.* 1). On trouve expérimentalement : $g_2^0 = 4{,}620$ et $g_1^0 = 11{,}820$.

Si l'on suppose le champ cristallin petit devant le couplage spin orbite, on peut écrire $g_1 = 2\,g_J P$ et $g_2 = 2\,g_J Q$, g_J étant le facteur de Landé (6/5), P et Q les éléments de matrice suivants du vrai moment cinétique ($J = 15/2$) dans le sous-espace relatif au niveau Γ_8 :

$$P = \left\langle \frac{3}{2} \right\| J_z \left\| \frac{3}{2} \right\rangle; \qquad Q = \left\langle \frac{1}{2} \right\| J_z \left\| \frac{1}{2} \right\rangle.$$

L'hamiltonien cubique s'écrit [(3), (4)] :

$$\mathcal{H} = B_4 O_4^J + B_6 O_6^J = W \left[x \frac{O_4^J}{60} + (1 - |x|) \frac{O_6^J}{13\,860} \right].$$

O_4^J et O_6^J sont les opérateurs équivalents du quatrième et du sixième ordre relatifs à $J = 15/2$,

$$B_4 = A_4 \bar{r}^4 \beta^{(J)}; \qquad B_6 = A_6 \bar{r}^6 \gamma^{(J)}.$$

La valeur du paramètre x permettant d'ajuster au mieux les valeurs expérimentales est $x = 0{,}71$. On alors

$$(1) \qquad \frac{g_2}{2} = g_J Q = 2{,}312; \qquad \frac{g_1}{2} = g_J P = 6{,}006.$$

Dans ce cas $\Delta = (g_1 - g_1^0)^2 + (g_2 - g_2^0)^2$ est minimal; g_1 est alors pratiquement égal à g_1^0, mais il y a un écart $(g_2 - g_2^0/g_2^0) = 0{,}0164$ entre les valeurs théoriques et expérimentales de g_2. Le but de ce travail est d'étudier l'origine de cet écart.

1. *Influence des niveaux fins supérieurs.* — L'étude de l'effet Zeeman quadratique permet de montrer que la décomposition totale du niveau $J = 15/2$ par le champ cristallin est de 665 cm^{-1}, ce qui correspond à $W = 1{,}664$ cm^{-1}, la constante de structure fine $\lambda \simeq 800$ cm^{-1}; pour tenir compte de l'influence des niveaux fins supérieurs ($J = 13/2,\ 11/2,\ 9/2$) sur le fondamental Γ_8, il est commode de se placer dans la base $|\,LS\,M_L\,M_S\rangle$ avec $L = 6$, $S = 3/2$. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = -\lambda\,\vec{L}.\vec{S} + A_4\,\overline{r^4}\,\beta^{(L)}\,O_4^L + A_6\,\overline{r^6}\,\gamma^{(L)}\,O_6^L$$

(O_4^L et O_6^L sont les opérateurs équivalents relatifs à $L = 6$), soit

$$\mathcal{H} = -\lambda\,\vec{L}.\vec{S} + W\left[\frac{91}{33}\,x\,\frac{O_4^L}{60} + \frac{65}{22}(1-|x|)\,\frac{O_6^L}{7\,560}\right].$$

De là, on tire aisément les éléments de matrice suivants du moment magnétique :

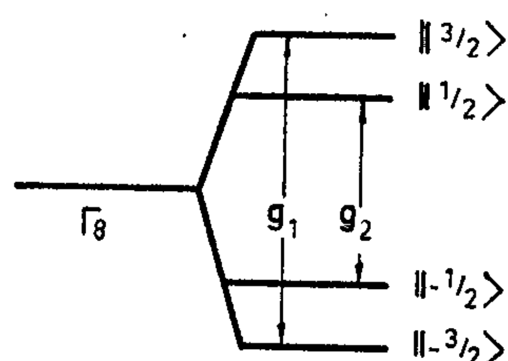
$$\left\langle \frac{3}{2} \middle\| L_z + 2\,S_z \middle\| \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{g_1}{2}; \qquad \left\langle \frac{1}{2} \middle\| L_z + 2\,S_z \middle\| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{g_2}{2}.$$

On obtient pour la valeur de $t = \lambda/W = 500$,

TABLEAU A.

x.	0,705.	0,710.	0,715.
$\frac{g_2}{2}$	2,286	2,324	2,361
$\frac{g_1}{2}$	6,027	6,020	6,011

Par comparaison avec (1) pour $x = 0{,}71$, on voit que la correction due à l'influence des multiplets supérieurs joue en sens inverse de la correction cherchée et est assez faible. Pour $x = 0{,}709$ qui ajusterait parfaitement Q, la variation de P est de 0,25 %.



(Les $\|M_J\rangle$ désignent les fonctions propres des sous niveaux Zeeman)

Spectre pour $\vec{H}$ // [100]

2. *Influence d'un mélange de termes.* — Le couplage spin orbite mélange un peu le terme fondamental caractérisé par les nombres quantiques $L = 6$ et $S = 3/2$ avec les termes supérieurs L'S'. Ainsi le niveau $J = 15/2$ de

l'ion libre n'est pas un état ${}^4I_{15/2}$ pur. A un état $|JM_J\rangle$ qui s'écrit sous la forme :

$$|JM_J\rangle = \sum_{L,S} \xi_{L,S} |LSJM_J\rangle$$

correspond un facteur de Landé :

$$(2) \qquad g_J = \sum_{L,S} |\xi_{L,S}|^2 g_J^{L,S} \qquad \text{avec} \quad g_J^{L,S} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(+1)}{2J(J+1)}.$$

Wybourne [5] a calculé l'état propre du fondamental de l'ion libre Er^{3+} et a obtenu

$$|f\rangle = 0{,}9838\,{}^4I_{\frac{15}{2}} - 0{,}1783\,{}^2K_{\frac{15}{2}} - 0{,}0191\,{}^2L_{\frac{15}{2}}.$$

On obtient alors, conformément à la formule, (2), $g_J = 1{,}195$; la correction est de 0,4 %.

3. *Influence de la covalence.* — Bleaney [6] a suggéré que pour les terres rares dans des monocristaux, il pouvait y avoir une légère réduction du moment cinétique orbital due à un faible degré de liaison covalente, conduisant à un abaissement du facteur de Landé. Cette explication avait, d'ailleurs, permis d'interpréter le spectre de l'Er^{3+} dans MgO [1]; il était cependant nécessaire de calculer l'importance des deux effets précédents qui ne font intervenir aucun paramètre supplémentaire.

Pour obtenir une valeur unique de x interprétant parfaitement le spectre expérimental, il suffit de consulter le tableau A et d'égaler les rapport $(2\,g\,P - g_1^0/g_1)$ et $(2\,g\,Q - g/_2^0 g_2)$. Cela se produit pour $x = 0{,}714$ où les rapport vaut 0,018.

Le facteur de réduction total de $g_J\,(6/5)$ doit être de 1,8 %.

Le facteur de Landé généralisé g' résultant de la combinaison d'un moment orbital $\vec{L}' = k\vec{L}$ et d'un moment de spin $\vec{S}$ est :

$$g' = g_J^{LS} - (1-k)\,\frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Ainsi le facteur de Landé du fondamental corrigé par l'influence des termes supérieurs et par la covalence est :

$$g = 1{,}195 - (1-k)\,\frac{6}{5}.$$

La valeur de k correspondant à un abaissement de g_J de 1,8 % est $k = 0{,}979$.

Conclusion. — Cette étude nous a montré que les niveaux J supérieurs modifient assez peu les fonctions propres du fondamental Γ_8. L'écart de 1,8 % entre la théorie et l'expérience est dû partiellement (0,4 %) à l'influence des termes L'S' excités, mais il est nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire de covalence pour interpréter parfaitement le

spectre. La valeur de ce paramètre ($k = 0,98$) est du même ordre que celle déjà obtenue pour d'autres terres rares dans des monocristaux [(6), (7)].

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) D. Descamps et Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Let.*, 8, n° 1, 1964, p. 5.
(2) Y. Ayant, E. Belorizky et J. Rosset, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 201.
(3) K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, A, 65, 1952, p. 209.
(4) Lea Leask Wolf, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1381.
(5) Wybourne, *J. Chem. Phys.*, 34, n° 1, 1961, p. 279.
(6) Bleaney, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 277, 1964, p. 289.
(7) Low Rubins, *Phys. Rev.*, 131, n° 6, 1963, p. 2527.

(*Laboratoire de Physique générale*
et *Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B.P. 319, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet des solvants sur le repère, en résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Pierre Jouve** et **François Tonnard**, présentée par M. Jean Lecomte.

La mesure du déplacement chimique δ, en résonance magnétique nucléaire du proton, s'obtient en mesurant la distance qui sépare le signal de résonance de l'échantillon du signal de résonance de la référence. Les composés le plus couramment utilisés comme référence sont le tétraméthylsilane (TMS) et le cyclohexane.

On emploie deux méthodes de mesure des δ :

1° On ajoute 1 % de TMS ou de cyclohexane à l'échantillon, et l'on mesure δ entre les deux signaux : c'est la méthode du *repère interne*.

2° On enregistre successivement sur le même papier le spectre de l'échantillon puis celui de la référence : c'est la méthode du *repère externe*.

Dans cette méthode, l'échantillon et la référence ne se trouvent pas dans le même milieu, et une correction de champ doit être faite. δ doit être corrigé par la relation classique $\delta_{\text{vrai}} = \delta_{\text{observé}} + k(\chi_{\text{ref}} - \chi_{\text{échantillon}})$ (1), χ représente les susceptibilités magnétiques volumiques. k est un coefficient de forme $k = 0$ si l'échantillon a une forme sphérique, et $k = 2\pi/3$ s'il a une forme cylindrique (1). Les tubes que nous avons utilisés sont cylindriques.

La majorité des auteurs utilisent, en R. M. N., la méthode du repère interne, en supposant que les effets des solvants sur le repère sont négligeables. Partant de cette hypothèse, certaines auteurs [(2), (3), (4)] ont rectifié le coefficient de forme k pour obtenir le même résultat par les deux méthodes.

Par contre, Frei et Bernstein (5), et surtout Lussan (6) ont montré que le coefficient de forme était rigoureusement égal à $2\pi/3$.

Nous avons repris le problème en étudiant le déplacement du signal de référence dans divers solvants. Pour cela, il nous fallait choisir une position du signal de TMS, ou du cyclohexane, comme référence. A défaut de la position du signal pour la substance à l'état gaz (7), nous avons choisi la position du signal *dans l'hexane*.

Nous avons calculé et mesuré en hertz, à 60 MHz (Varian A 60), la distance séparant les raies du TMS ou du cyclohexane, dans l'hexane, au signal du TMS ou du cyclohexane dans un solvant. Nous avons obtenu les résultats suivants tableau I.

Des résultats précédents nous tirons les conclusions suivantes :

1° *L'écart* $\Delta\delta$ *entre la valeur calculée et mesurée est indépendant de* χ. *Le coefficient de forme* $2\pi/3$ *est donc correct.*

2° *L'effet des solvants sur les deux substances repères est identique (TMS et cyclohexane).*

TABLEAU I.

Solvants.	$\chi_v \cdot 10^6$ (11).	δ_{cal}.	TMS. δ_{mes}.	TMS. $\delta_{cal} - \delta_{mes}$.	Cyclohexane. δ_{mes}.	Cyclohexane. $\delta_{cal} - \delta_{mes}$.
CH_3NO_2	0,390	−22,6	−10,2	−12,4	− 9	−13,6
CH_3CHO	0,430	−20,9	−13,5	− 7,4	−13,7	− 7,2
Hexane	0,569	0	0	0	0	0
C_6H_{12}	0,612	5,4	5,2	0,2	-	-
CCl_4	0,692	15,4	17,6	− 2,2	18	2,6
Décaline	0,694	15,7	13,3	2,4	-	-
S_2C	0,700	16,4	25,4	− 9	25,3	− 8,9
CH_2Cl_2	0,733	20,6	20,1	0,5	19,8	0,8
$HCCl_3$	0,738	21,2	20,2	1,0	20	1,2
$CCl_2{=}CCl_2$	0,798	28,8	23,7	5,1	24,6	4,2
CH_3I	0,918	38,2	41,7	− 3,5	41,4	− 3,2
CH_2Br_2	0,934	46	44,6	1,4	43,2	2,8
$HCBr_3$	0,944	47	48,2	− 1,2	48,4	− 1,4
$CHBr_2{-}CHBr_2$	1,059	61,5	59,8	1,7	59,4	2,1
CH_2I_2	1,156	73,6	73,2	0,4	73,2	0,4

3° *Les déplacements dus aux effets de solvant ne sont pas négliveables.* Nous observons $0{,}22 \cdot 10^{-6}$ entre hexane et CH_3NO_2; $0{,}21 \cdot 10^{-6}$ entre S_2C et $CCl_2 = CCl_2$.

4° Nous pouvons séparer les solvants en deux catégories suivant qu'ils possèdent ou non un moment polaire.

a. Pour les solvants non polaires, on peut, par analogie avec la théorie de Kirwood (8), comparer $\Delta\delta$ à la constante diélectrique du solvant. Cette constante étant prise égale à n^2, nous obtenons une relation sensiblement linéaire, que nous pouvons comparer à la droite du diagramme de K. B. M. en infrarouge.

b. Pour les solvants polaires, on peut envisager les effets du champ créé par le dipôle, sur les protons du repère. Buckingham (9) a déjà étudié les effets de solvant en général, lorsqu'il n'y a pas de liaison hydrogène. Schneider a complété cette étude en envisageant les complexations par transfert de charge (10).

En conclusion, $\Delta\delta$ *que nous avons observé sur le repère, n'est pas dû à des associations du type liaison hydrogène.* Nous avons observé des effets de solvant autres que des effets d'association. Il est bon de supprimer ces effets dans une étude des liaisons hydrogène, en utilisant la méthode du repère interne. Mais, dans une étude des *actions intermoléculaires dues à la constante diélectrique du milieu*, où à l'anisotropie du solvant, les mesures devront se faire par la méthode du repère externe, et en employant le coefficient de forme $k = 2\pi/3$.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) POPLE, J. A. SCHNEIDER et W. BERNSTEIN, *High Resolution N. M. R.*, Mc Graw Hill, 1959.

(2) A. A. BOTHNER-BY et R. E. GLICK, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1647.

([3]) A. A. BOTHNER-BY, *J. Mol. Spectr.*, 5, 1960, p. 52.
([4]) A. A. BOTHNER-BY et C. NAAR COLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1728.
([5]) FREI et H. J. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1891.
([6]) C. LUSSAN, *J. Chim. Phys.*, 4, 1964, p. 462.
([7]) P. JOUVE, E. DAYAN et G. WIDENLOCHER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1079.
([8]) J. KIRWOOD, W. WEST et R. T. EDWARDS, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 14.
([9]) A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFFER et W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1227.
([10]) W. G. SCHNEIDER, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2653.
([11]) G. FOËX, *Constantes sélectionnées. Diamagnétisme et Paramagnétisme*, Masson, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la courbe de fusion du sélénium par analyse thermique différentielle sous pression entre* 9 *et* 40 kbars. Note (*) de Mlle **Christiane Susse** et M. **Raymond Epain**, présentée par M. René Lucas.

La courbe de fusion du sélénium gris a été déterminée entre 9 et 40 kbars (kb) par analyse thermique différentielle dans un appareil du type « belt ». Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données de la littérature dans l'intervalle commun de pression (au voisinage de 10 kb) mais diffèrent notablement de ceux qu'on peut déduire de l'équation de Simon. Par ailleurs la transformation de phase découverte par Bridgman dans le sélénium solide à environ 42 kb à température ambiante n'a pas été retrouvée.

Des travaux récents (1) ont montré que la courbe de fusion sous haute pression des éléments est susceptible de présenter une complexité qu'on n'avait pas soupçonnée jusqu'alors (2) et que la forme des théories existantes (3) ne permettait pas de prévoir. L'étude expérimentale de la courbe de fusion des solides sous haute pression présente donc un intérêt fondamental pour l'établissement d'un critère de fusion et de façon plus générale pour la connaissance des forces de cohésion dans l'état solide.

Le sélénium dans sa variété grise, la seule stable à pression atmosphérique, appartient au système hexagonal type A_8; chaque cristal est formé de longues chaînes d'atomes (de 100 à 1000) de sélénium unies par liaisons covalentielles et enroulées en hélice, les axes des hélices étant parallèles à l'axe *c* et de sens alterné (4). Au moment de la fusion, à pression atmosphérique, ce parallélisme disparaîtrait et les chaînes d'atomes s'imbriqueraient les unes dans les autres ou se refermeraient sur elles-mêmes pour former des anneaux conférant ainsi au liquide (dans le voisinage du point de fusion) une très grande viscosité.

On ne sait pas actuellement dans quelle mesure la structure du sélénium gris subsiste sous haute pression; cependant, il est plus que probable que la transformation de phase du premier ordre (5) qui marquerait, d'après les travaux récents de Drickamer (6), son passage à l'état métallique à 120 kb à température ordinaire, s'accompagne d'un réarrangement des atomes dans une structure plus compacte. Il est également probable qu'un autre réarrangement ait lieu à 42 kb (7) où Bridgman (8) signale la présence d'une transformation de phase (9) également du premier ordre mais sans apparition des caractères métalliques.

Dans la présente Note qui ne constitue évidemment qu'une première étape, nous nous sommes proposés de déterminer la courbe de fusion jusqu'à 40 kb et de vérifier éventuellement l'existence d'une transformation de phase au voisinage de 42 kb à température ordinaire.

Les mesures ont été effectuées dans un appareil à pistons profilés du type « Belt » (10), la fusion de l'échantillon étant repérée par une méthode

d'analyse thermique différentielle décrite précédemment [11]. La figure 1 *a* représente la disposition de l'échantillon, des éléments chauffants et des thermocouples au sein de la cellule haute pression-haute température. L'appareil est étalonné à température ordinaire en observant les discontinuités de la résistance électrique de métaux possédant des transformations de phase à des pressions bien définies : 25,4 kb pour le bismuth, 36,69 kb pour le thallium, 41,80 kb pour le césium et 59 kb pour le baryum [10]. Ce procédé d'étalonnage peut conduire dans les mesures à haute température à des erreurs que, compte tenu des frottements dans la presse, nous estimons au maximum à 3 %. La précision des mesures de température est estimée à $\pm$ 0,5 à 2°C suivant les cas.

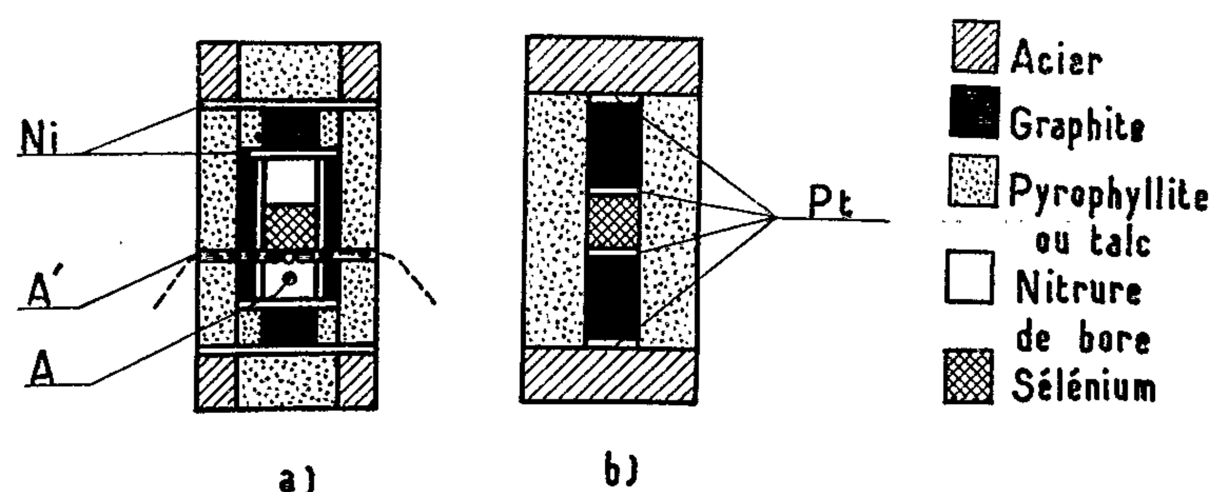


Fig. 1. — Coupe d'une cellule de mesure : *a*, par analyse thermique différentielle; *b*, par repérage de la résistance électrique.

Le sélénium utilisé, en provenance de la maison Johnson Matthey (selon le fournisseur, impureté principale Si dans la proportion de 2.10^{-6}), nous a été fourni sous forme de sphérulites vitreux noirs. Préalablement portés à 200°C pendant 5 h pour permettre leur transformation en sélénium gris, ces sphérulites ont ensuite été finement broyés au mortier et compactés dans de minces capsules en platine sous une pression de 10 kb environ.

Les résultats sont représentés sur la figure 2 avec ceux de Babb [12] considérés comme définitifs et obtenus en milieu fluide par repérage de la discontinuité de volume à température constante. On observe un accord remarquable entre les deux groupes de résultats au voisinage de 10 kb. Cet accord ne saurait être attribué au hasard — puisque les valeurs de dT_F/dp concordent également — et semble indiquer que les appareils du type « Belt » sont susceptibles d'être utilisés dans de bonnes conditions à des pressions plus basses qu'on ne le pense généralement.

La recherche de la transformation de phase découverte par Bridgman [8] à 42 kb a été effectuée dans le même appareil que les mesures de température de fusion, par enregistrement de la résistance d'un échantillon polycristallin en fonction de la pression. La disposition de la cellule utilisée dans ces mesures est représentée sur la figure 1 *b*. Tous les essais aboutirent à un résultat négatif, les courbes enregistrées étant parfaitement

régulières jusqu'à 47 kb. Cependant, les conditions étaient telles qu'une discontinuité de 1 % de la résistance n'aurait pu passer inaperçue. La vitesse de montée en pression était de l'ordre de 0,1 kb/mn dans le voisinage de 42 kb.

Il est actuellement difficile de dire si le désaccord entre nos constatations et celles de Bridgman provient des méthodes utilisées (présence plus ou moins importante d'efforts de cisaillement dans l'échantillon) ou du fait que cet auteur utilisait un monocristal orienté d'une façon déterminée.

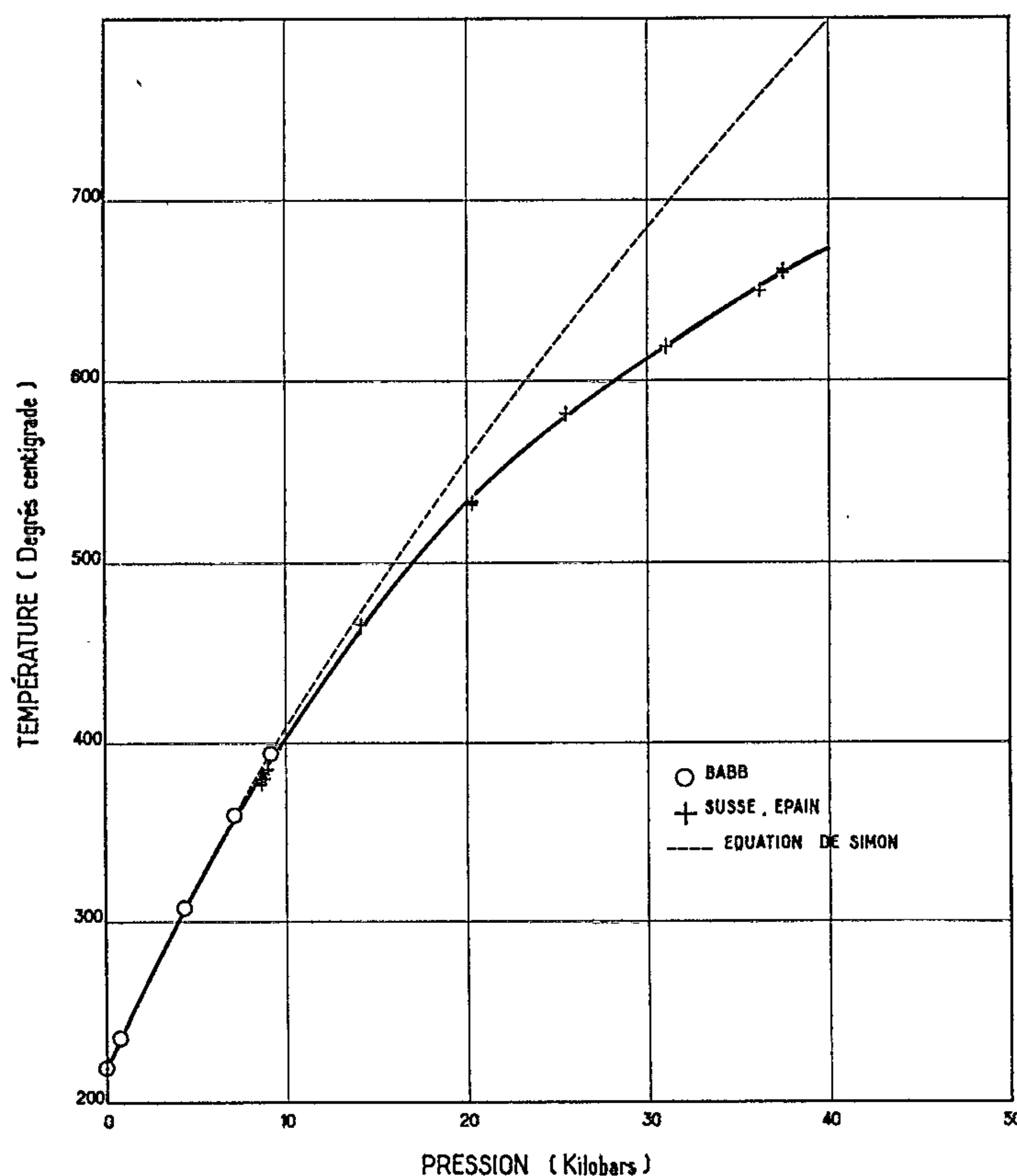


Fig. 2. — Courbe de fusion du sélénium.

Discussion. — L'extrapolation des valeurs obtenues pour dT_F/dp à basse pression jusqu'à la pression atmosphérique conduit au même résultat que les travaux de Babb, à savoir 0,047 kb/°C. En utilisant les meilleures valeurs actuelles de ΔV (fusion) ([13]) on obtient pour la variation d'entropie à pression atmosphérique $3,28 \pm 0,58$ cal/°C.at-g au lieu de la valeur 2,56 qui a été adopté récemment par le National Bureau of Standards ([14]).

Du point de vue théorique, le sélénium constitue un nouvel exemple d'élément dont la courbe de fusion ne satisfait pas à l'équation de Simon ([3]) : $p/\alpha = (T/T_0)^C - 1$ où α est une pression interne et C un coefficient numérique, T_0 étant la température de fusion à 1 atm (voir *fig.* 2 où la courbe en pointillé a été tracée en utilisant les valeurs de α et C calculées par Babb

d'après ses résultats). On trouve donc là encore un nouvel avertissement contre les dangers d'une extrapolation de la courbe de fusion aux pressions élevées à partir de cette équation et une confirmation de l'opinion générale actuelle ([15]) qui tend à ôter toute signification fondamentale aux paramètres α et C — du moins pour les solides à haut point de fusion — et à considérer plutôt l'équation de Simon comme une formule d'interpolation sur un intervalle réduit.

On remarque sur la figure 2 dans la région 10-30 kb une courbure prononcée de la courbe de fusion qui est un indice d'une augmentation de compressibilité du liquide dans cet intervalle, augmentation qui pourrait être due à un changement progressif d'association des atomes. On sait, en effet, qu'à pression ordinaire le sélénium liquide contient à la fois des chaînes Se_n et des anneaux Se_8 dont la proportion varie avec la température. Il est probable que lorsque la température et la pression s'élèvent le long de la courbe de fusion, les anneaux Se_8 sont progressivement remplacés par des chaînes Se_n de plus en plus courtes et occupant un volume plus faible.

Des mesures préliminaires effectuées par nous jusqu'à 60 kb montrent que la courbe de fusion présente dans l'intervalle 40-60 kb un maximum, la température de fusion du sélénium à 58 kb se trouvant au voisinage de 640°C seulement. Elles montrent également l'existence probable dans cet intervalle d'un point de rebroussement qui correspondrait à la transformation de phase observée par Bridgman à 42 kb.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) F. P. Bundy, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 274; G. C. Kennedy, A. Jayaraman et R. C. Newton, *Ibid.*, 126, 1962, p. 1363; A. Jayaraman, W. Klement, et G. C. Kennedy, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 387; W. Klement, A. Jayaraman et G. C. Kennedy, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 632.

([2]) P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, G. Bell and Sons, Londres, 1952, p. 201.

([3]) F. E. Simon, M. Ruhemann et W. Edwards, *Z. Phys. Chem.*, *B* 6, 1929, p. 62; F. E. Simon, *Nature*, 172, 1953, p. 746.

([4]) Tanaka, *Mem. Coll. Sc. Tokyo Univ.*, A 17, 1934, p. 59; Straumanis, *Z. Krist.*, 102, 1940, p. 432; M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 37.

([5]) Discontinuité de la résistance électrique d'un facteur de 1000 environ.

([6]) A. S. Balchan et H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1948.

([7]) La valeur de la pression de transformation a été corrigée selon la nouvelle échelle de pression.

([8]) P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. A. Sc.*, 81, 1952, p. 165.

([9]) Discontinuité de la résistance électrique de 25 %.

([10]) T. Hall, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 125.

([11]) C. Susse, R. Epain et B. Vodar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4513.

([12]) Babb, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 922.

([13]) La densité du sélénium gris à 220°C a été calculée à partir des valeurs du coefficient de dilatation thermique de Borelius et Paulson (*Arkiv. Astronom. Fysik*, A, 33, n° 7, 1946) et celle du sélénium liquide à 220°C d'après les valeurs données par Mondain-Monval (*Nouveau Traité de Chimie minérale*, 13, 2e fasc., 1961, p. 1684).

([14]) National Bureau of Standards, Circ. 500, Washington, 1952.

([15]) J. J. Gilvarry, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 325; C. Pistorius, M. Pistorius, J. P. Blakey et L. J. Admiraal, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 600.

(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité du fer pur et du système* Fe-C *jusqu'à* 4,8 % C *en poids*. Note (*) de M. **Louis-Didier Lucas**, présentée par M. Paul Pascal.

La viscosité du fer et du système fer-carbone a été mesurée jusqu'à 1700°C environ. Les courbes isothermes de viscosité passent par un minimum très peu accentué vers 2 % C en poids. La viscosité varie peu dans tout le domaine de concentration étudié.

La viscosité du fer a fait l'objet d'une Note de Cavalier [1]. Les mesures ont été reprises en utilisant l'appareil décrit précédemment [[2], [3]], (méthode du creuset oscillant), mais avec quelques modifications de détail. On s'est principalement intéressé à l'étalonnage de l'appareil à température constante, fait avec des liquides dont on a mesuré avec précision la viscosité, par une méthode absolue, et la densité. De plus la mesure du décrément logarithmique du pendule de torsion est obtenue en comptant par un dispositif électronique le nombre d'oscillations de ce pendule entre deux angles bien déterminés et constants; c'est pourquoi les fentes de la cellule d'attaque et d'arrêt du compteur ont été rendues aussi fines que possible afin de ne pas introduire d'erreurs dans le comptage du nombre d'oscillations, et l'on s'est astreint à avoir un zéro fixe. Enfin on a utilisé un creuset en molybdène à la place du creuset en alumine frittée qui se déformait à haute température.

De nouvelles mesures ont été obtenues sur du fer pur entre 1498°C (surfusion) et 1730°C. Si l'on porte les valeurs expérimentales sous la forme $\log \eta$ fonction de $1/T°K$, les points peuvent être représentés par une droite qui satisfait l'équation $\eta = Ae^{Q/RT}$, c'est-à-dire

$$\operatorname{Log} \eta = \frac{Q}{R}\frac{1}{T} + \operatorname{Log} A \qquad (\textit{fig.}\ 1\ \text{et}\ 2),$$

on obtient alors

$$\eta\,(\mathrm{Pl}) = 3,162.10^{-4}\, e^{5002/T} \qquad (\mathrm{T\ en\ degrés\ K}).$$

Nos mesures, celles de la littérature (tableau I) forment un ensemble très cohérent, si l'on exclut le travail plus ancien de Barfield et Kitchener [7]. L'énergie d'activation du flux visqueux est estimée à $Q = (9,9 \pm 0,5)$ kcal/mole, valeur très voisine de celle trouvée par Thiele [4], ainsi que par Hoffmann [5], en prenant $\log \eta = f(1/T)$.

Si l'on considère la formule de E. N. da C. Andrade [6] :

$$\eta_{T_f}(\mathrm{Pl}) = b.10^{-5}\,(\mathrm{AT}_f)^{\frac{1}{2}}.\mathrm{V}^{-\frac{2}{3}},$$

une estimation de la constante b peut être obtenue en prenant notre valeur de viscosité à la température de fusion, avec

$$\eta_{T_f} = 5{,}03.10^{-3}\ \text{Pl}, \quad A = 55{,}85, \quad T_f = 1809,$$
$$V = \text{volume atomique} = v.A = 0.1421 \times 55{,}85 = 7{,}936.$$

on obtient $b = 6{,}28$. Cette valeur est en très bon accord (à 2,6 % près) avec la valeur $b = 6{,}12$ proposée par Andrade.

TABLEAU I.

Viscosité η. 10³ Pl à T°C.

	1450°.	1500°.	1536°.	1550°.	1600°.	1650°.	1700°.	1750°.	$Q_{vis.}$ (kcal/mole).
Thiele	5,5 (*)	5,0 (*)	4,7	4,6	4,2	3,9	3,7	3,4	10,6
Cavalier	5,70 (*)	5,28 (*)	4,95	4,87	4,54	4,30	4,10	3,92	8,5
Hoffmann	-	(5,76)	5,42	5,30	4,90	4,55	3,98	-	10,5
Présent travail	-	5,32 (*)	5,03	4,93	4,58	4,28	4,00	3,76	9,9 ± 0,5

(*) En surfusion.

Depuis quelques années, la viscosité du système fer-carbone a été étudiée par plusieurs auteurs [(7) à (12)]. Barfield et Kitchener (7) ont constaté qu'à température constante la viscosité en fonction du carbone décroissait légèrement jusqu'à 1 % C, restait constante jusqu'à 3 % C pour décroître

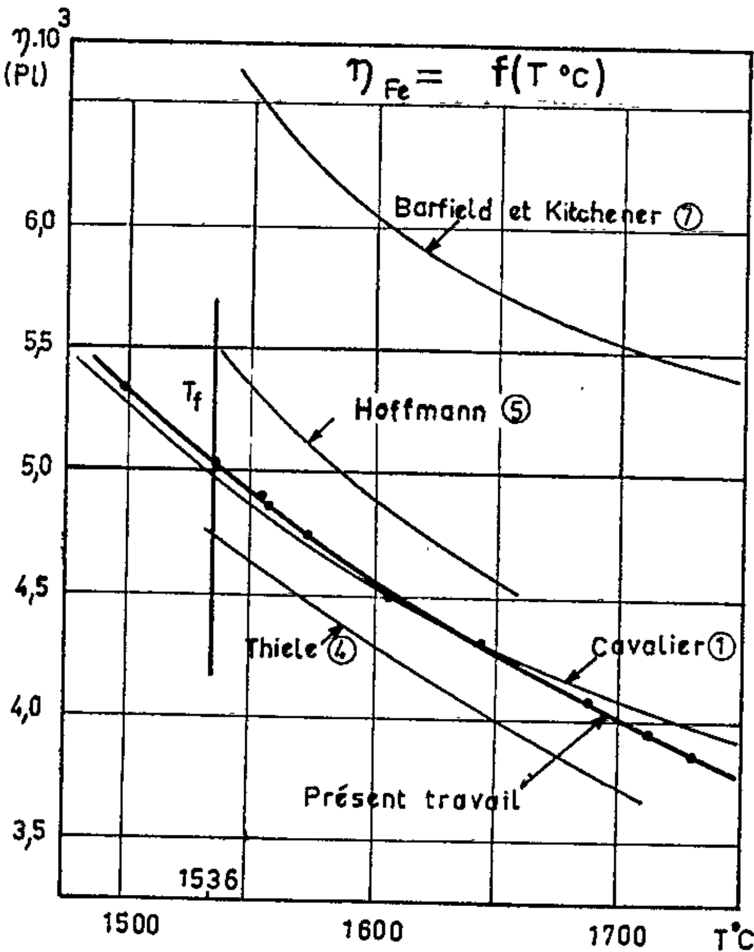


Fig. 1.

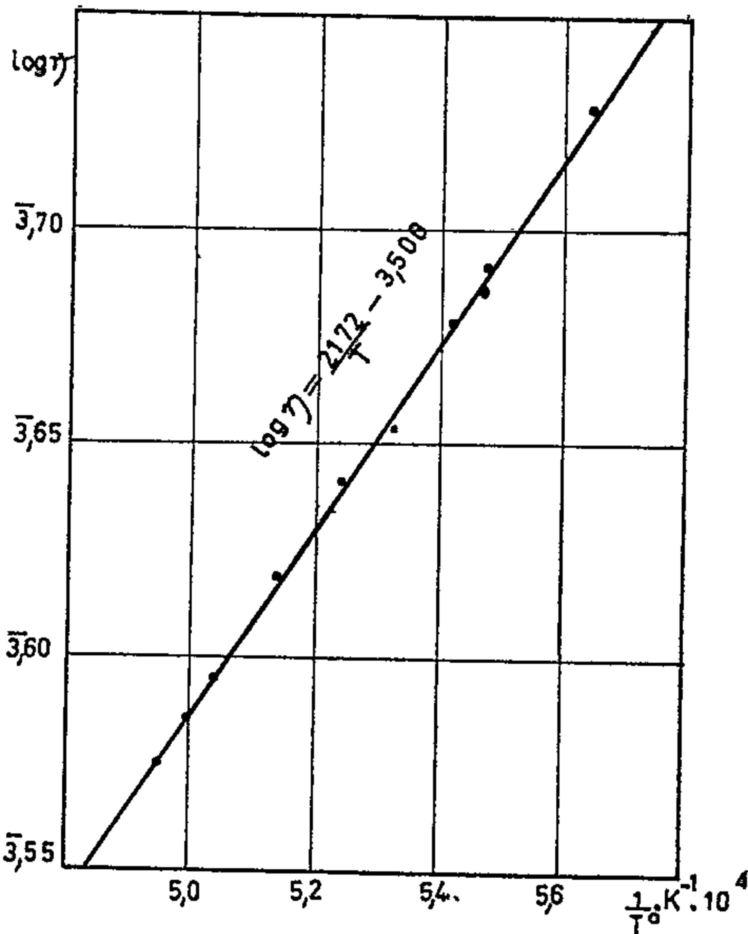


Fig. 2.

ensuite très rapidement. Ces auteurs ont obtenu des valeurs absolues assez élevées, mais il faut remarquer que les densités prises pour ces alliages sont celles de Benedicks et coll. (13), valeurs qui ont reçu récemment un correctif important (14). De plus ils n'ont pas tenu compte de la variation du décrément logarithmique à vide, en fonction de la température, ce qui conduit à une valeur de viscosité trop forte. Cependant l'énergie d'acti-

vation du flux visqueux reste sensiblement égale à 10,2 ± 0,9 kcal/mole dans tout le domaine de concentrations. Le Mémoire ([12]) propose une allure semblable pour les courbes isothermes de viscosité : décroissance de η jusqu'à 0,2 % C, constance entre 0,2 et 2,2 % C, puis diminution lente pour des teneurs plus importantes. Les énergies d'activation calculées semblent inhabituelles dans le domaine des métaux liquides (28 kcal/mole pour un fer à 0,05 % C). Pour certains auteurs ([9]), la viscosité passe par

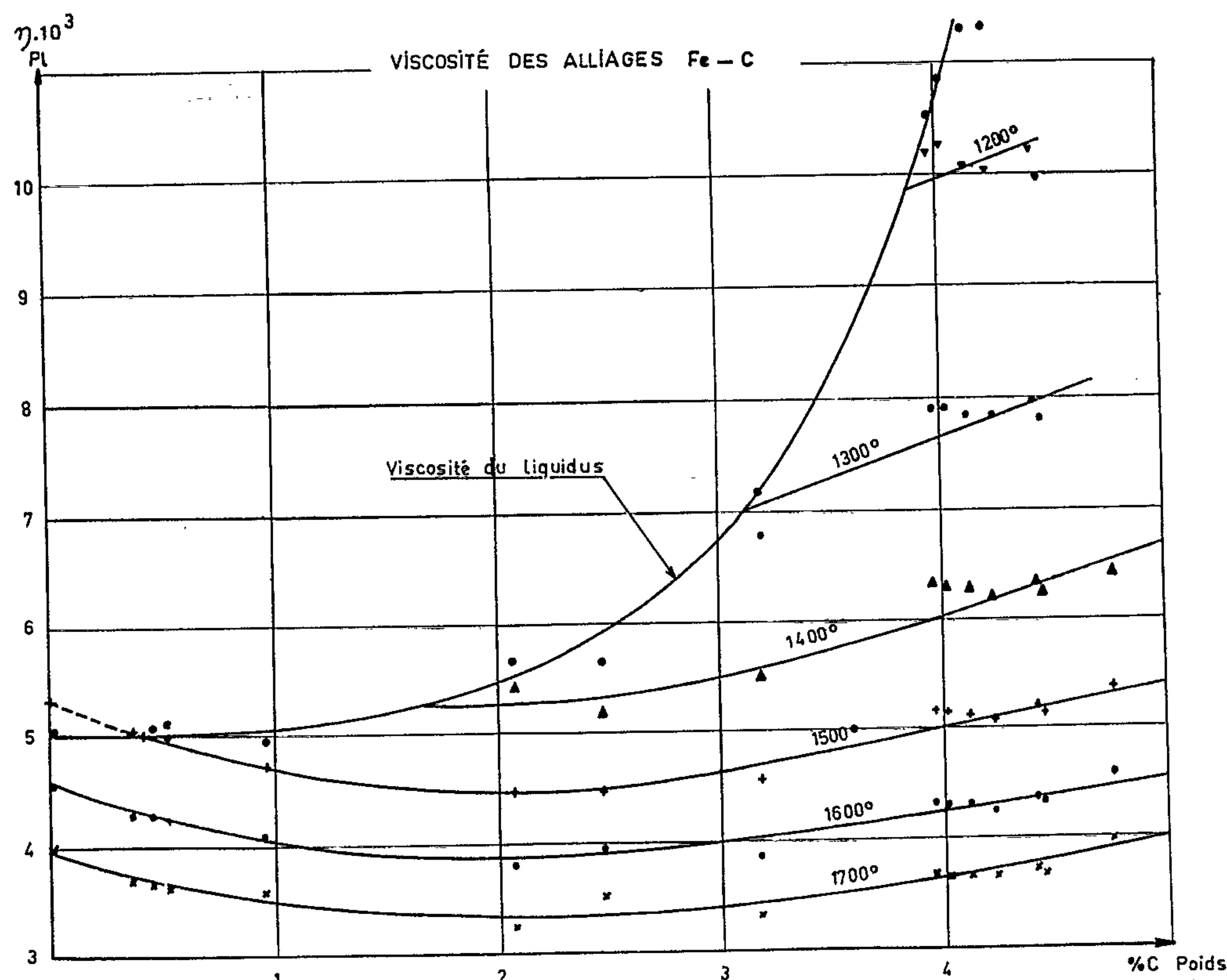


Fig. 3.

un minimum pour 0,2 % C, puis par un maximum vers 0,4 % C, ce qui est vraiment peu comme distance entre deux extrêmes, pour décroître ensuite très lentement, alors que l'énergie d'activation Q varie de 18,6 à 5,5 kcal/mole.

Notre étude a été faite avec 14 compositions différentes allant jusqu'à 4,8 % de carbone. Les dosages sont faits avant et après chaque manipulation et les températures du liquidus obtenues par analyse thermique. Le tableau II rassemble nos résultats expérimentaux. Sur la figure 3, nous avons tracé les courbes isothermes de viscosité. La viscosité semble passer par un minimum très peu accentué dans les environs de 2 % C en poids. L'énergie d'activation du flux visqueux reste constante et voisine de (11 ± 1) kcal/mole.

TABLEAU II.

Viscosité η dans le système Fe-C (en Poiseuille × 10^{-3}).

% C poids.	T_f (°C) liquidus.	T°C (**) eutectique.	η_{T_f}.	η_{1200}.	η_{1300}.	η_{1400}.	η_{1500}.	η_{1600}	η_{1700}	Q (kcal/mole).
0........	(1536)	–	5,03	–	–	–	5,32 (*)	4,58	4,00	9,9
0,36.....	1504	–	5,04	–	–	–	5,06 (*)	4,29	3,69	11,0
0,45.....	1497	–	5,07	–	–	–	5,02	4-27	3,66	11,2
0,52.....	1492	–	5,13	–	–	–	4,99	4,23	3,62	11,3
0,95.....	1469	–	4,94	–	–	–	4,72	4,08	3,58	9,6
2,07.....	1378	–	5,64	–	–	5,41	4,47	3,79	3,25	11,1
2,47.....	1343	–	5,64	–	–	5,16	4,48	3,94	3,52	8,4
3,18.....	1275	–	7,18	–	6,75	5,47	4,55	3,86	3,33	10,9
3,96.....	1182	1147	10,53	10,19	7,90	6,31	5,18	4,32	3,69	11,8
4,02.....	1180	1146,9	10,86	10,26	7,91	6,29	5,15	4,30	3,66	11,9
4,12.....	1170	1148	11,07	10,09	7,85	6,27	5,12	4,29	3,66	11,9
4,23.....	1155	1147	11,38	10,05	7,84	6,20	5,08	4,25	3,66	11,8
4,42.....	–	1147,3	–	(10,25)	7,95	6,31	5,20	4,35	3,72	11,9
4,45.....	–	1148,4	–	(9,98)	7,80	6,25	5,14	4,31	3,69	11,5
4,76.....	–	1147	–	–	–	6,43	5,38	4,58	3,98	10,5

(*) En surfusion.
(**) L'eutectique a été trouvé pour 4,29 % C et à 1147°,5 (moyenne de sept valeurs).

Ce minimum de viscosité peut être interprété comme le changement de courbure, la courbe du volume spécifique à une température donnée ([14]). Pour un pourcentage en carbone supérieur à 1/13 atomique, tous les trous octaédriques non voisins deviennent occupés et le carbone s'introduit dans les trous voisins, le volume libre diminue, ce qui provoque un déplacement d'atomes plus difficile d'où une augmentation de viscosité.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) G. CAVALIER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1308.
(2) G. CAVALIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2608.
(3) G. CAVALIER, *Thèse*, Caen, juin 1962.
(4) M. THIELE, *Thèse*, Berlin, juillet 1958.
(5) K. HOFFMANN, *Thèse*, Saarbrücken, juillet 1962.
(6) E. N. DA C. ANDRADE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 215, 1952, p. 36.
(7) R. N. BARFIELD et J. A. KITCHENER, *J. Iron Steel Inst.*, 180, 1955, p. 324.
(8) B. M. TOUROVSKII et A. P. LIOUBIMOV, *Chernaya Met. S. S. S. R.*, 2, 1960, p. 15.
(9) LI-SHIH WEN et P. P. ARSENT'EV, *Chernaya Met. S. S. S. R.*, 7, 1961, p. 5.
(10) M. G. KRASHENINNIKOV et S. I. FILIPPOV, *Chernaya Met. S. S. S. R.*, 9, 1961, p. 21.
(11) A. A. ROMANOV et V. G. KOCHEGAROV, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Otd. Tekhn. Nauk Met. i Gorn. Delo, 3, 1963, p. 89.
(12) N. A. VATOLIN, A. A. VOSTRIAKOV et O. A. ESIN, *Fiz. Metal. i Metallov. Nauk S. S. S. R.*, 15, 1963, p. 222.
(13) C. BENEDICKS, N. ERICSSON et G. ERICSON, *Archiv Eisenh.*, 3, 1930, p. 473.
(14) L.-D. LUCAS, *Mém. Sc. Rev. Met.*, 61, 1964, p. 97.

(*Département Chimie physique,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre les propriétés magnétiques du nickel et la teneur en soufre du métal.* Note (*) de MM. **Bernard Dubois** et **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des propriétés magnétiques du nickel en fonction de sa pureté (1), est poursuivie en comparant un métal purifié par la méthode de la « zone fondue » (2), à un nickel électrolytique de pureté relativement élevée. Nous montrons que de faibles quantités de soufre, exercent une influence notable sur les valeurs du champ coercitif et de la perméabilité magnétique maximale.

Un nickel électrolytique du commerce (désigné A) a été traité par 22 passages de « zone fondue » sous hydrogène pour obtenir un métal désigné $ZF_{22}E$ (2). Ce dernier métal est comparé à un nickel électrolytique B de pureté supérieure au nickel électrolytique A.

La diffraction des rayons X, la microscopie optique et les courbes « dureté Vickers-température de recuit », conduisent sensiblement à la même valeur pour la température de recristallisation des deux nuances envisagées, soit 370°C. Le rapport des résistivités électriques à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante a une valeur plus élevée dans le cas du nickel de zone fondue $ZF_{22}E$ ($\rho_{20,4°K}/\rho_{294°K} = 370$ à $400 \cdot 10^{-4}$), que dans le cas du nickel électrolytique B ($\rho_{20,4°K}/\rho_{294°K} = 130 \cdot 10^{-4}$). Cette valeur plus élevée de la résistivité électrique indiquerait une teneur plus forte en éléments étrangers. Elle peut s'expliquer par la présence d'une quantité importante de cobalt en tête du barreau de nickel $ZF_{22}E$ (l'analyse par radioactivation indique environ 0,35 % en poids). En effet, cet élément migre très peu dans l'opération de « zone fondue » (coefficient de partage légèrement supérieur à 1). Pour des teneurs de cet ordre de grandeur, le cobalt ne semble pas affecter la température de recristallisation (3).

Les mesures magnétiques sont effectuées sur des fils de 20 cm de longueur, de 1,12 mm de diamètre, recuits 12 h sous argon. La température du traitement thermique est choisie de manière à avoir sensiblement la même grosseur de grain, mesurée suivant l'axe du fil. Les tracés du cycle d'hystérésis magnétique et de la courbe de première aimantation des nuances de nickel envisagées, permettent d'obtenir les valeurs du champ coercitif H_c et de la perméabilité maximale μ_{max}. On observe dans ces conditions :

a. une valeur du champ coercitif H_c plus faible dans le cas du métal de « zone fondue » $ZF_{22}E$ ($H_c = 0,2$ Oe), que dans le cas du métal électrolytique B ($H_c = 0,4$ Oe);

b. une valeur de la perméabilité maximale μ_{max}, qui dépasse 4 000 pour le métal de « zone fondue », alors qu'elle atteint exceptionnellement 3 000 pour le métal électrolytique.

Ces résultats sont confirmés par l'observation micrographique des domaines de Weiss, révélés au moyen de la technique des figures de Bitter : la configuration des parois de Bloch, plus ou moins perturbée dans le cas du métal électrolytique B (*fig.* 1), apparaît beaucoup plus régulière dans le cas du métal de « zone fondue » $ZF_{22}E$ (*fig.* 2). Le métal B est donc magnétiquement plus dur; ce fait apparaît en contradiction avec sa teneur plus faible en éléments étrangers.

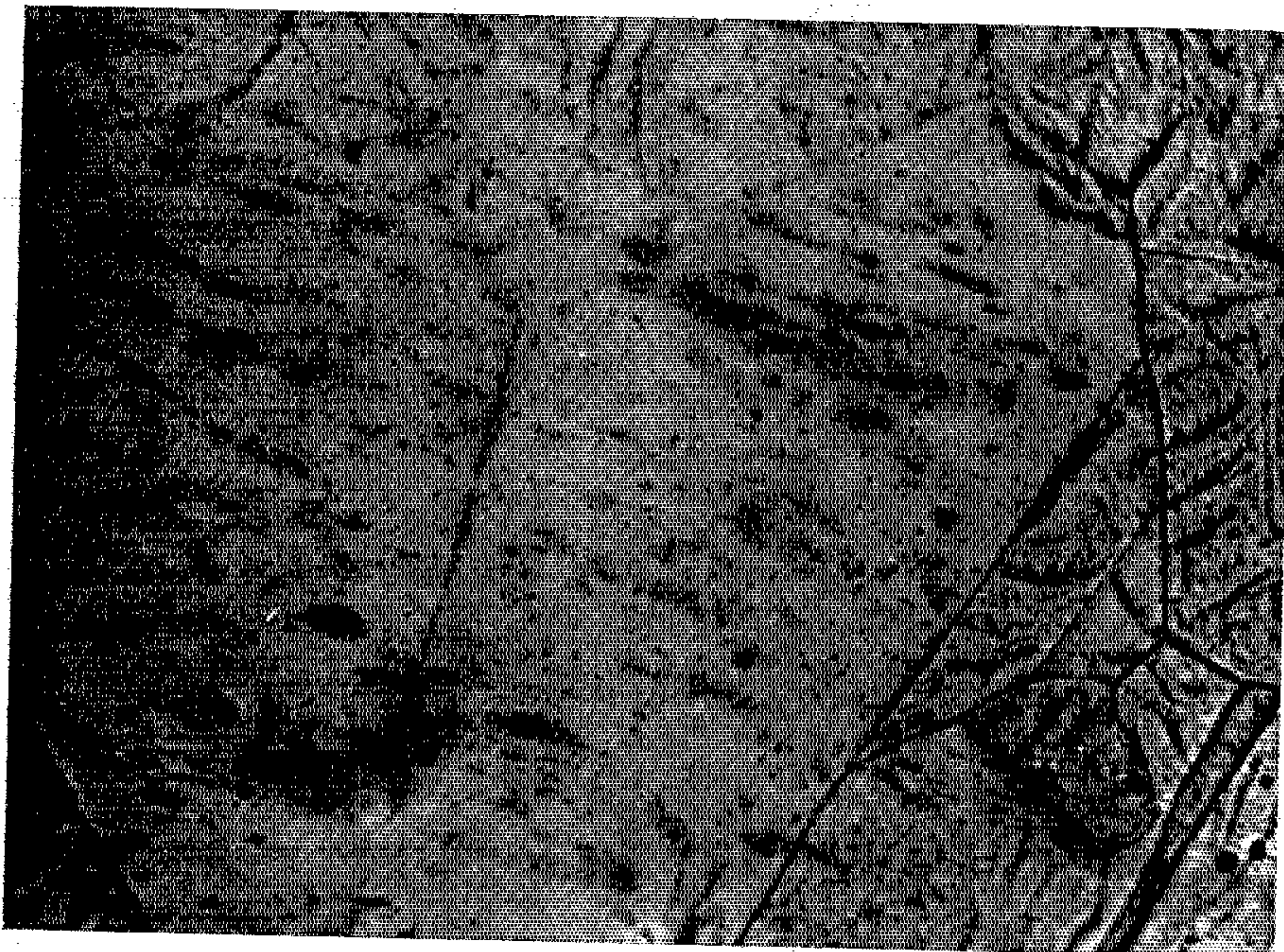


Fig. 1. — Aspect d'une paroi de Bloch sur un plan simple du métal électrolytique B; la paroi se place de façon à répartir également les charges libres dues aux imperfections à la surface du métal (G × 200).

L'origine principale des caractéristiques magnétiques inférieures du nickel électrolytique B pouvait résider :

— soit, dans l'existence d'une hétérogénéité de structure due au mode d'élaboration du métal B et mise en évidence par des essais mécaniques [4];

— soit, dans la présence d'une impureté ayant une influence spécifique considérable. On peut envisager une action du soufre, dont la teneur est relativement importante dans ce métal [4].

Pour éclaircir ce point, nous avons effectué la fusion du nickel électrolytique B en nacelle de chaux, d'une part sous atmosphère d'argon commercial, d'autre part sous atmosphère d'hydrogène pur et sec. On obtient ainsi des métaux parfaitement laminables dont nous avons déterminé les valeurs des caractéristiques magnétiques dans les mêmes

conditions que précédemment. Les résultats sont groupés dans le tableau I où l'on a porté, outre des valeurs typiques du champ coercitif H_c et de la perméabilité maximale μ_{max}, le rapport des résistivités et la teneur en soufre déterminée au moyen de la méthode d'évolution (3). On constate que, si la fusion sous argon n'apporte pas d'amélioration (on peut même envisager une certaine pollution), il n'en est pas de même de la fusion sous hydrogène : la perméabilité maximale μ_{max} augmente, le champ coercitif H_c diminue sans toutefois atteindre les valeurs obtenues avec le métal de « zone fondue ».



Fig. 2. — Parois de domaines sur le métal de zone fondue $ZF_{22}E$.
La tache est due à une floculation accidentelle de la magnétite ($G \times 100$).

Simultanément, on note une diminution de la teneur en soufre, qui ne semble d'ailleurs pas affecter très sensiblement la mesure du rapport des résistivités. Il semble donc que, sans éliminer une influence possible d'autres facteurs, le soufre exerce bien une action prépondérante : un écart de concentration de 3.10^{-6} entre le nickel électrolytique fondu sous hydrogène et le nickel $ZF_{22}E$, s'accompagne d'une différence importante des caractéristiques magnétiques. Cependant, le traitement de « zone fondue », très efficace pour l'élimination du soufre, ne peut fournir un métal à faible teneur en impuretés métalliques que si l'on choisit un matériau de départ approprié. Ceci nous a amenés à utiliser, pour un essai de purification analogue au précédent, un nickel d'origine carbonyle à très faible teneur en cobalt. Le métal de « zone fondue » ($ZF_{22}C$), ainsi obtenu présente une perméabilité maximale $\mu_{max} = 5100$ (pour une grosseur de grain de 270 μm) et un rapport des résistivités $\rho_{20,4°K}/\rho_{294°K}$ qui s'abaisse à 55.10^{-4}.

TABLEAU 1.

Résultats comparés des mesures magnétiques, des mesures de résistivité et des déterminations de la teneur en soufre pour des nickels d'origine et de pureté différentes.

	Grosseur du grain (μm).	H_c (Oe).	μ_{max} (g/Oe).	$\frac{\rho_{20,4°K}}{\rho_{294°K}}$.	Teneur en soufre (*). Méthode d'évolution.	Spectrographie de masse.
Nickel électrolytique B......	150-200	0,35	2370 ± 70	130.10⁻⁴	10 à 30.10⁻⁶	17.10⁻⁶
Nickel électrolytique B fondu sous argon...............	150-200	0,43	1750 ± 50	160.10⁻⁴	50.10⁻⁶	-
Nickel électrolytique B fondu sous hydrogène...........	150-200	0,28	3000 ± 150	136.10⁻⁴	5 à 9.10⁻⁶	-
Nickel de zone fondue $ZF_{22}E$.	200	0,18	4300 ± 100	370.10⁻⁴	3 ± 1,5.10⁻⁶	4,6.10⁻⁶ / 8,1.10⁻⁶
Nickel de zone fondue $ZF_{22}C$.	250-300	0,15-0,20	5100 ± 100	55.10⁻⁴	4,5 ± 2.10⁻⁶	0,5 à 7.10⁻⁶

(*) Les premiers essais d'analyse du soufre dans le nickel par radioactivation à la pile atomique paraissent confirmer ces valeurs.

En conclusion, nous montrons qu'un traitement de « zone fondue » sous hydrogène appliqué à un nickel commercial, permet d'atteindre des valeurs élevées des caractéristiques magnétiques. Les valeurs plus faibles observées dans le cas d'un nickel électrolytique brut d'élaboration ou même fondu sous hydrogène semblent liées à la teneur en soufre du métal. Cette observation est à rapprocher de l'influence de faibles additions de carbone sur les propriétés magnétiques du fer pur [6], et montre l'action prépondérante des impuretés métalloïdiques.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

[1] B. DUBOIS et F. DABOSI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1522.
[2] B. DUBOIS et A. M. WACHÉ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1302.
[3] K. M. OLSEN, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 52, 1960, p. 545.
[4] B. DUBOIS et O. DIMITROV, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 605.
[5] C. L. LUKE, *Anal. Chemistry*, 29, n° 8, 1957, p. 1227.
[6] F. DABOSI et B. DUBOIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2768.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure du monoaluminate de césium.* Note (*) de M. **Gérard Langlet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Parmi les aluminates alcalins de formule générale $M^{I}AlO_2$, seuls ceux de lithium, de sodium et de potassium ont été étudiés du point de vue cristallographique [(1), (2). (3)]. La structure de $RbAlO_2$ et $CsAlO_2$ n'est pas déterminée : des diagrammes Debye-Scherrer partiels ont néanmoins été publiés [(4). (5), (6), (7)]. L'une des raisons de cette déficience a été, en ce qui concerne l'aluminate de césium, l'hygroscopicité de ce composé.

Nous avons préparé l'aluminate de césium $CsAlO_2$ par réaction dans l'état solide : le carbonate ou le nitrate de césium purifié est chauffé avec de l'alumine hydratée (bayerite ou gibbsite), dans un creuset de platine rhodié à 10 %. La volatilité de l'oxyde Cs_2O impose que le rapport initial Cs_2O/Al_2O_3 soit voisin de 2. Le composé $CsAlO_2$ se forme vers 700° : à cette température, l'excès d'oxyde Cs_2O est déjà volatilisé. Si la température atteint 1000°, une partie de l'aluminate $CsAlO_2$ se sublime, le reste se décompose en Cs_2O qui est volatilisé, et en alumine.

L'aluminate $CsAlO_2$ est très hygroscopique : seuls des diagrammes Debye-Scherrer sur des échantillons broyés à chaud et scellés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann ont pu être réalisés. Le dépouillement des clichés au microdensitomètre conduit à une structure cubique (groupe d'espace O_h^7-$Fd3m$), avec un paramètre $a = 8{,}098$ Å. Toutes les raies du diagramme, à l'exception d'une seule, très peu apparente, sont interprétées : les écarts entre les intensités calculées et mesurées sont inférieurs à 10 %.

Le réseau cristallin de cet aluminate se compose d'un ensemble de tétraèdres AlO_4, et est analogue à celui de la cristobalite. La maille cubique contient huit groupes $CsAlO_2$: les ions Al^{3+} forment un sous-réseau « diamant »; les ions Cs^+ forment un sous-réseau identique décalé de $a/2$ parallèlement à une arête, par rapport au réseau Al^{3+}. Les ions O^{2-} entourent les ions Al^{3+} et constituent des tétraèdres AlO_4, de sorte que chaque ion O^{2-} se trouve situé à la moitié de la distance qui sépare l'ion Al^{3+} de son homologue le plus proche. L'ion Al^{3+} est donc en coordinence 4 et l'ion Cs^+ en coordinence 12.

L'aluminate $RbAlO_2$ semble posséder la même structure avec un paramètre $a = 7{,}91$ Å : quelques raies faibles restent cependant inexpliquées. Or, les diagrammes de l'aluminate $KAlO_2$ et du ferrite $KFeO_2$, de paramètre 7,70 et 7,96 respectivement [(1), (8)] comportent ces quelques raies, mais elles sont nettement plus marquées que dans $RbAlO_2$.

Il semble qu'une déformation progressive de réseau de $CsAlO_2$ intervienne au fur et à mesure que le paramètre de la maille décroît. Cette déformation ne semble pas le fait des distances M^{I}-O qui correspondent

bien à la coordinence 12 pour M^+. Par contre, la distance Al-O traduit bien la distorsion progressive qui apparaît dans les aluminates quand le rayon ionique de M^+ diminue. La valeur de cette distance Al-O (coordinence 4) est comprise habituellement entre 1,77 et 1,80 Å. Or, voici les valeurs trouvées :

	Composé.			
	$NaAlO_2$.	$KAlO_2$.	$RbAlO_2$.	$CoAlO_2$.
Distance Al-O	1,58	1,66	1,71	1,75

C'est cette variation de la distance Al-O qui explique la distorsion du réseau cubique pour $RbAlO_2$ et $KAlO_2$ et l'apparition d'un type spécial de structure pour $NaAlO_2$.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) L. T. BROWNMILLER, *Amer. J. Sc.*, 29, 1935, p. 266.
(2) L. T. BROWNMILLER et R. H. BOGUE, *Amer. J. Sc.*, 23, 1932, p. 509.
(3) E. KORDES, *Z. Krist.*, 91, 1935, p. 204.
(4) V. A. KOLESOVA, *Opt. i Spektr.*, 10, 1961, p. 414-417.
(5) E. S. PETROV, *Izv. Vost. Fil. Akad. Nauk S. S. S. R.*, B, 4-5, 1957, p. 100-113.
(6) E. S. PETROV, *Redkie Ščeločnye Elementy. Akad. Nauk S. S. S. R. Sibir. Otdel. Sbornik Dokl. Siveščanya*, 1958, p. 43-50 (publ. 1960).
(7) E. S. PETROV, *Bul. Inst. Politehnic Iassi*, 6, 1961, p. 103-108.
(8) T. F. W. BARTH, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 323.
(9) *Tables Internationales de Cristallographie*, III, 4.1.1.

(*Département des Radioéléments du C. E. N. de Saclay* et *Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de deux phases du système* V-Cu-O. Note (*) de MM. **Alfred Deschanvres** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les oxydes VO_2 et V_2O_5 réagissent avec les oxydes de cuivre et donnent deux composés $CuVO_3$ et Cu_3VO_4.

Les réactions de formation des oxydes ternaires peuvent présenter des particularités intéressantes quand les deux cations métalliques sont susceptibles de participer à des réactions d'oxydation et de réduction simultanées : ainsi, par exemple, les réactions :



$$Mn^{3+} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Mn^{4+} + Cu^{+} \quad \text{et} \quad Fe^{3+} + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+} + Fe^{2+}$$

dans les manganites de cuivre ([1]) et les ferrites de nickel ([2]). C'est la raison qui nous a conduits à étudier les composés du système : vanadium, cuivre, oxygène.

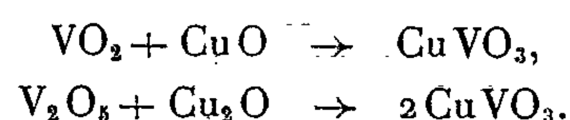
L'oxyde V_2O_3 donne des oxydes ternaires de type spinelle avec un certain nombre d'oxydes bivalents : MnO, MgO, NiO, CoO [([3]), ([4]), ([5])]. L'oxyde de cuivre CuO, par contre, oxyde V_2O_3 dès 500° sans qu'on ait pu mettre en évidence de composés du vanadium (III). Selon les proportions d'oxyde de cuivre, on a trouvé les oxydations suivantes :



$$V_2O_3 + CuO \rightarrow 2\,VO_2 + Cu \quad \text{et} \quad 2\,V_2O_3 + CuO \rightarrow V_4O_7 + Cu.$$

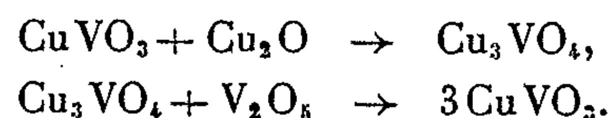
Les oxydes VO_2 et V_2O_5, de leur côté, réagissent avec les oxydes de cuivre CuO et Cu_2O en donnant des composés ternaires dès 450-500°C. Pour éviter une décomposition partielle de V_2O_5 qui se manifeste dès cette température sous un vide élevé, on opère dans des ampoules scellées sous vide. Parmi les composés obtenus, deux phases nouvelles cristallisées ont été caractérisées par analyse radiocristallographique et isolées $CuVO_3$ et Cu_3VO_4.

En faisant varier systématiquement, les compositions initiales, la température et la durée des expériences, on établit que le composé $CuVO_3$ se forme le premier par les deux réactions :



$$VO_2 + CuO \rightarrow CuVO_3,$$
$$V_2O_5 + Cu_2O \rightarrow 2\,CuVO_3.$$

Il réagit ensuite sur l'oxyde Cu_2O en excès pour donner Cu_3VO_4. Enfin le composé Cu_3VO_4 mis en présence de V_2O_5 redonne le composé $CuVO_3$. On a les deux réactions



$$CuVO_3 + Cu_2O \rightarrow Cu_3VO_4,$$
$$Cu_3VO_4 + V_2O_5 \rightarrow 3\,CuVO_3.$$

En présence d'un excès de V_2O_5, ces composés évoluent vers de nouvelles phases de type bronze, qu'on peut également obtenir par réduction de l'oxyde V_2O_5 par le cuivre. On doit noter que le composer $Cu_3V_2O_7$ obtenu

à partir de l'orthovanadate précipité en solution, par décomposition thermique ou réduction à l'hydrogène, ne se forme pas dans ces conditions (6).

Les deux composés $CuVO_3$ et Cu_3VO_4 apparaissent sous la forme de cristaux brillants bruns pour le premier, noirs pour le second. Leurs principales réflexions caractéristiques correspondent aux distances interréticulaires suivantes :

$CuVO_3$.

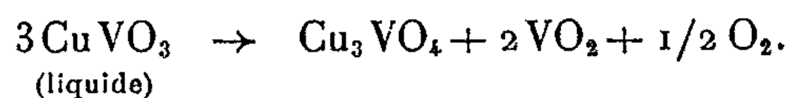
d.........	6,40	3,71	3,64	3,20	3,07	3,01	2,89	2,83	2,73
I..........	f	f	tf	m	f	m	f	TF	F
d.........	2,59	2,42	2,34	2,24	1,81	1,55	1,47	1,46	–
I..........	F	m	m	F	m	m	m	m	–

Cu_3VO_4.

d.........	2,62	2,28	2,24	1,61	1,59	1,37	1,30	–	–
I..........	TF	m	f	m	F	m	f	–	–

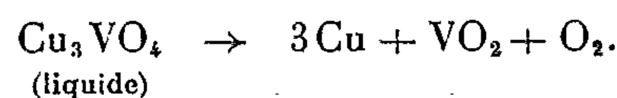
On a vérifié par dosage chimique, les compositions des phases reconnues pures par l'analyse radiocristallographique. Au cours des réactions de formation en ampoules, il y a conservation de la masse à quelques millièmes près : le départ d'oxygène est donc négligeable. Les deux composés sont rapidement solubles à froid dans les acides sulfurique et nitrique dilués. Le cuivre total est dosé par électrolyse; le vanadium aux degrés d'oxydation IV et V par le permanganate ou le sel de Mohr respectivement. Il est remarquable qu'après dissolution tout le vanadium se trouve au degré d'oxydation IV.

Sous vide ces composés sont stables jusqu'à leur point de fusion congruente 535° pour $CuVO_3$ et 670° pour Cu_3VO_4. Cependant le liquide de composition $CuVO_3$ commence à perdre de l'oxygène dès 600° par la réaction :



$$\underset{\text{(liquide)}}{3\,CuVO_3} \rightarrow Cu_3VO_4 + 2\,VO_2 + 1/2\,O_2.$$

Le liquide de composition Cu_3VO_4 subit également à partir de 700° une décomposition partielle, et abandonne alors VO_2 et cuivre



$$\underset{\text{(liquide)}}{Cu_3VO_4} \rightarrow 3\,Cu + VO_2 + O_2.$$

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) A. P. B. Sinha, N. R. Sanjana et A. B. Biswas, *Acta. Cryst.*, 10, 1957, p. 439.
(2) M. Fayard, *Ann. Chimie*, 13e série, 6, 1961, p. 1279.
(3) W. Rüdorff et B. Reuter, *Z. Anorg. Chemie*, 253, 1947, p. 177.
(4) M. Lensen, *Ann. Chimie*, 13e série, 4, 1959, p. 891.
(5) D. B. Rogers, R. J. Arnott, Awold et J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 347.
(6) N. Stupler, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 527; A. Morette et N. Strupler, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 703.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un diphosphate acétylé de potassium. Étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de* ^{31}P. Note (*) de M. **Jean-Michel Verdier**, Mme **Claudine Dorémieux-Morin** et M. **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation, par réaction de $(CH_3CO)_2O$ sur K_2HPO_4 d'un nouveau type de composés qui est un diphosphate acétylé. D'après les résultats des analyses chimique et potentiométrique, et de la cryométrie, sa formule brute s'écrit $K_2H_{0,33}(CH_3CO)_{1,66}P_2O_7$. Le composé est soluble dans l'eau; il libère en solution deux types de molécules à anions acétylphosphoriques dont l'existence est confirmée par l'étude de la résonance magnétique du noyau ^{31}P.

La condensation liée à la déshydratation de certains phosphates alcalins, en présence d'anhydride et d'acide acétiques a été effectuée par différents auteurs. Thilo, Grunze et coll. [(1), (2)] ont, en particulier, réalisé la condensation des orthophosphates NaH_2PO_4 et KH_2PO_4 en trimétaphosphates $Na_3P_3O_9$ et $K_3P_3O_9$ de structure cyclique. Kasparek (3) a proposé un schéma réactionnel pour expliquer le passage de diphosphates alcalins à des phosphates condensés linéaires et cycliques, schéma qui comporte la formation transitoire d'un phosphate acétylé dont Thilo suppose également l'existence.

Nous avons entrepris sur l'orthophosphate K_2HPO_4 une étude analogue mais dans des conditions expérimentales différentes; le produit obtenu est alors un diphosphate acétylé.

Le mode opératoire est le suivant : on chauffe à 60°C durant 15 jours dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant un mélange de : K_2HPO_4 (5 g soit 0,028 mole) et de $(CH_3CO)_2O$ (20 ml soit 0,196 mole). On peut également maintenir le même mélange à l'autoclave à 60°C, durant 2 jours sous une pression initiale d'azote de 100 kg/cm². Nos expériences sont donc réalisées en présence d'un grand excès de $(CH_3CO)_2O$ et en l'absence de CH_3COOH.

Après réaction, le contenu du ballon est repris par l'alcool et filtré; le produit blanc, cristallisé, est purifié par dissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool.

Le composé obtenu est très soluble dans l'eau, avec absorption de chaleur; les solutions concentrées sont visqueuses, semblables à des gels; elles sont stables à 15°C car, par évaporation à cette température, elles laissent déposer le produit initial qui ne paraît pas altéré par hydrolyse.

L'analyse radiocristallographique fournit un diagramme X caractéristique; les principales distances réticulaires (en angströms), calculées à partir de l'enregistrement effectué à l'aide d'un diffractomètre à compteur, sont les suivantes :

10,51 (F); 6,88 (tf); 5,56 (tf); 5,42 (F); 5,33 (F); 4,16 (f); 3,94 (F); 3,91 (F); 3,69 (f); 3,52 (F); 3,50 (F); 3,40 (F); 3,27 (m); 3,18 (m); 3,07 (m); 3,01 (m); 2,95 (tf); 2,85 (m); 2,78 (m); 2,66 (m); 2,50 (m); 2,39 (m); 2,09 (m).

L'analyse chromatographique révèle la présence de l'anion diphosphorique ainsi que de faibles quantités d'anions très polymérisés; l'anion orthophosphorique initial a totalement disparu.

L'analyse chimique a donné les résultats suivants :

$$\frac{K}{P} = 1 \pm 0{,}015, \qquad \frac{CH_3CO}{P_2O_7} = 1{,}66, \qquad \text{perte au feu } \Delta p = 27{,}1\ \%.$$

L'analyse thermogravimétrique confirme la valeur de la perte. La courbe enregistrée (loi de chauffe : 150°C/h) ne présente aucune particularité; le dégagement d'eau et d'acide acétique débute vers 50°, devient rapide de 140 à 200°C et se termine à 260°C. Le résidu est le polyphosphate de Kurrol $(KPO_3)_n$.

L'analyse thermique différentielle et les diagrammes X confirment cette évolution.

A partir de ces premiers résultats, il est possible de représenter le nouveau composé par une formule brute telle que $K_2H_{0,33}(CH_3CO)_{1,66}P_2O_7$ à laquelle correspond un poids moléculaire, P. M. = 324.

Pour préciser la nature de ce composé nous avons eu recours à la potentiométrie, à la cryométrie et à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (résonance du noyau ^{31}P). Nous sommes en présence d'un diphosphate acétylé, aussi avons-nous tenté l'interprétation des résultats, obtenus à l'aide des techniques précédentes, en prenant comme terme de comparaison le diphosphate $K_2H_2P_2O_7$.

Potentiométrie. — Dans l'hypothèse où des groupements acétyle étaient susceptibles de remplacer des atomes H d'un diphosphate acide, la potentiométrie devait donner des renseignements utiles.

On opère sur des solutions aqueuses contenant environ 100 mg de produit dans 100 ml; leur pH est 4,8; le titrage est effectué à 0°C avec NaOH N/10. La courbe représentant la variation du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée est analogue à celle qui a été tracée, dans les mêmes conditions, avec $K_2H_2P_2O_7$; aussi, nous calculons le rapport R des quantités de soude nécessaires pour neutraliser les acidités liées à un groupement P_2O_7 considéré successivement à l'état de diphosphate $K_2H_2P_2O_7$ et de diphosphate acétylé. Les valeurs de ce rapport R, relatives à des produits provenant de préparations de durée croissante, sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

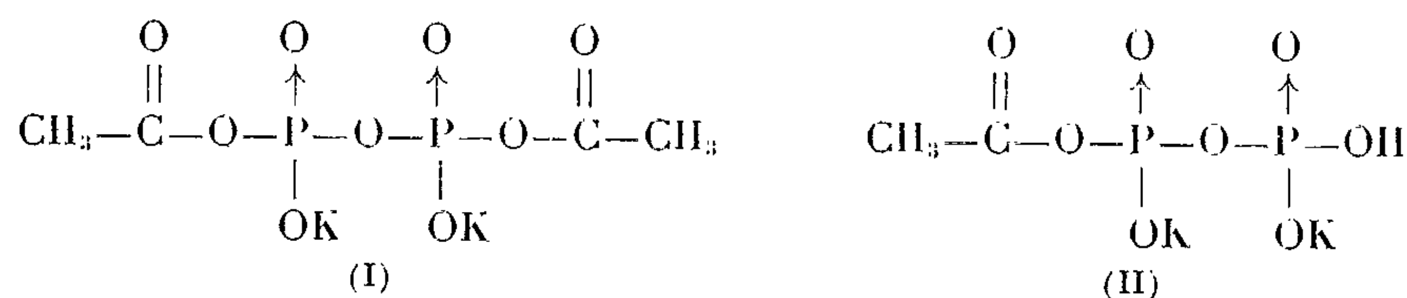
Temps (en jours)...	1.	3.	15.	30.
R......................	2,6	4,8	5,82	5,92

Elles prouvent : 1° que l'action de $(CH_3CO)_2O$ sur K_2HPO_4 est presque terminée après 15 jours à 60° lorsque R approche de la valeur limite 6; 2° que la fixation des groupements acétyle semble correspondre au remplacement, dans la proportion de 5 sur 6 (1,66/2 = 5/6), des atomes H de $K_2H_2P_2O_7$, ce qui est en accord avec la formule brute du composé $K_2H_{0,33}(CH_3CO)_{1,66}P_2O_7$.

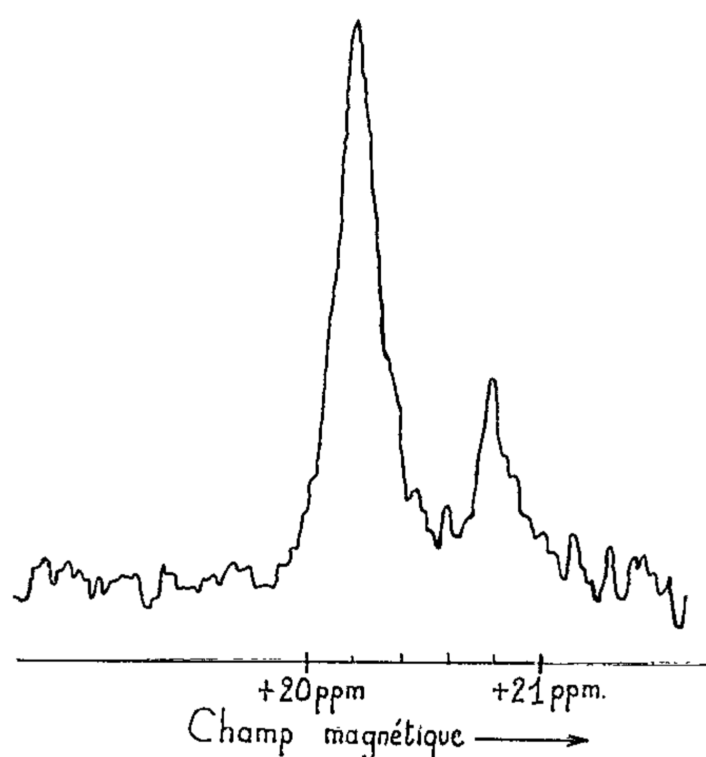
La potentiométrie met de plus en évidence ce fait important que les forces de liaison qui assurent la fixation des groupements CH_3—CO sur les groupements P_2O_7 sont considérables puisqu'elles ne sont pas détruites par la mise en solution et la neutralisation.

Cryométrie. — Nous avons appliqué, comme autrefois ([4]), la méthode de Löwenherz ([5]); elle consiste à mesurer l'abaissement du point d'eutexie d'une solution saline qui peut dissoudre le phosphate étudié et qui contient le même cation — ici le potassium —, que le phosphate; l'abaissement cryoscopique est alors dû au seul anion condensé. Les déterminations ont été effectuées avec le solvant suivant ([6]) : KNO_3, 14 g; Na_2SO_4, 6,85 g; H_2O, 100 g; F $-4,82^oC$; elles donnent une masse moléculaire moyenne $M_m = 320$; or à la formule brute $K_2H_{0,33}(CH_3CO)_{1,66}P_2O_7$ correspond une masse M = 324.

Ce résultat signifie que l'anion du nouveau phosphate ne doit contenir qu'un groupement P_2O_7, ce qui suggère, — en tenant compte des analyses précédentes — l'existence, en solution diluée, de deux types de molécules (I) et (II) dans le rapport 2/1.



Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. — A partir de cette hypothèse, il est possible de prévoir quel devrait être le spectre de résonance du noyau ^{31}P dans le phosphate étudié en solution aqueuse concentrée.



Spectre de résonance magnétique nucléaire du phosphore dans le diphosphate acétylé de potassium en solution aqueuse concentrée.

Le champ magnétique appliqué est de 14 092 gauss et la fréquence est de 24,3 Mc. L'échelle est graduée en partie par million du champ, le signal de l'acide orthophosphorique à 85 % étant pris comme zéro.

Les atomes P des molécules (I) symétriques ne donneraient qu'un seul signal, sans structure fine. Les atomes P des molécules (II) porteurs : les uns d'un groupement oxhydrile, les autres d'un groupement acétyle, donneraient deux signaux (effet δ), chacun d'eux étant, théoriquement, constitué par un doublet dû au couplage spin-spin des atomes P dans une même molécule II (effet J).

On pourrait donc observer un spectre formé de trois signaux dont les aires seraient dans le rapport 4/1/1, les molécules (I) et (II) étant supposées présentes dans le rapport 2/1.

En réalité le spectre obtenu avec l'appareil Varian DP 60 ne présente que deux signaux dont les aires sont dans le rapport 5/1 (*figure*); l'interprétation, en accord avec les résultats précédents, peut être la suivante :

1° dans la molécule (II) l'atome P porteur du groupement acétyle est peu différent des atomes P de la molécule (I), de sorte que le signal d'aire relative 5 correspondrait à : 4 atomes P, 2 molécules (I); 1 atome P, 1 molécule (II), cet atome P étant porteur du groupement CH_3CO;

2° le signal d'aire relative 1 correspondrait à l'atome P de la molécule (II) porteur du groupement OH; il ne présente pas la structure fine envisagée, probablement par suite d'un couplage spin-spin trop faible.

En résumé, nous avons préparé, par condensation de l'orthophosphate K_2HPO_4 [en présence de $(CH_3CO)_2O$], un diphosphate acétylé de potassium, cristallisé, soluble dans l'eau d'où il peut être reprécipité par l'alcool sans altération. Par mise en solution aqueuse (concentrée ou diluée) ce composé libère deux types de molécules contenant des anions acétylphosphoriques dans lesquels les forces de liaison entre les groupements CH_3CO et P_2O_7 sont telles que les ponts P—O—C ne sont pas rompus par dissolution dans l'eau.

L'ensemble de ces résultats est complété par une étude par spectroscopie infrarouge qui fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) I. Grunze, K. Dostal et E. Thilo, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 302, 1959, p. 221.
(2) I. Grunze, E. Thilo et H. Grunze, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 93, 1960, p. 2631.
(3) F. Kasparek, *Monatsh. Chem.*, 92, 1961, p. 1023.
(4) A. Boullé et R. Jary, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1029.
(5) Löwenherz, *Z. Physik. Chem.*, 18, 1895, p. 90.
(6) Porthault, *Thèse*, Lyon, 1962, p. 35.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris, 60, boul. Saint-Michel, 6e.*)

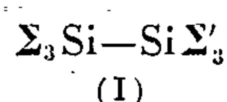
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouvelles propriétés des organodisilanes.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Émile Frainnet** et **Yves Dentone**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs signalent de nouvelles réactions des organodisilanes qui entraînent la scission de la liaison Si—Si et mettent en évidence des propriétés réductrices nettes pour ces dérivés. Des exemples variés sont envisagés avec des composés minéraux, tels que sels ou oxydes métalliques, et certains composés organiques comme le N-bromosuccinimide. Dans le cas des composés métalliques la réduction conduit souvent à la libération de métaux finement dispersés en phase organique, dont certains paraissent pouvoir présenter de l'intérêt dans diverses réactions.

Les organodisilanes sont des composés stables dont on ne connaissait, jusqu'à présent, qu'un nombre assez restreint de réactions entraînant la scission de la liaison Si—Si.

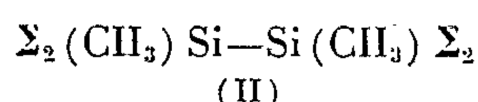
Au cours de nos recherches sur ces dérivés nous avons montré que ces composés peuvent donner lieu à une scission de cette liaison sous l'influence de réactifs variés [1] : sels ou oxydes métalliques et certains composés organiques tels que le N-bromosuccinimide.

La structure des organodisilanes envisagés ici correspond à l'un des types suivants :



$$\Sigma_3\mathrm{Si{-}Si}\Sigma'_3 \quad \text{(I)}$$

avec $\Sigma = \Sigma' = CH_3$ (I *a*) ou C_6H_5 (I *b*), $\Sigma = CH_3$ et $\Sigma' = C_6H_5$ (I *c*);

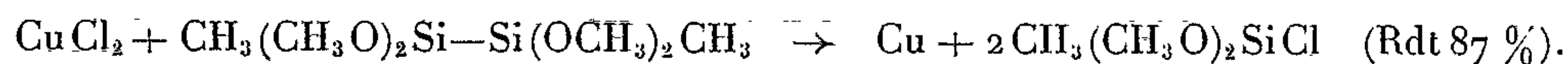


$$\Sigma_2(CH_3)\mathrm{Si{-}Si}(CH_3)\Sigma_2 \quad \text{(II)}$$

avec $\Sigma = C_2H_5$ (II *a*) ou OCH_3 (II *b*) ou OC_2H_5 (II *c*)

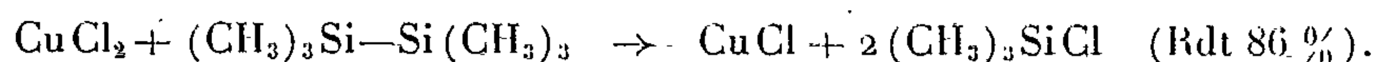
Ces disilanes réduisent, en général, un grand nombre de sels métalliques en conduisant, suivant le cas, soit au métal correspondant, soit à un sel du métal, à un degré d'oxydation inférieur.

C'est ainsi que les alcoxydisilanes (II *b*) ou (II *c*) libèrent facilement du cuivre à partir de chlorure cuivrique; par exemple :



$$CuCl_2 + CH_3(CH_3O)_2Si{-}Si(OCH_3)_2CH_3 \rightarrow Cu + 2\,CH_3(CH_3O)_2SiCl \quad (\text{Rdt } 87\ \%).$$

Avec les hexaalcoyldisilanes (I *a*) ou (II *a*) la réaction permet d'aboutir aisément au chlorure cuivreux (plus difficile à isoler dans le cas précédent) :



$$CuCl_2 + (CH_3)_3Si{-}Si(CH_3)_3 \rightarrow CuCl + 2\,(CH_3)_3SiCl \quad (\text{Rdt } 86\ \%).$$

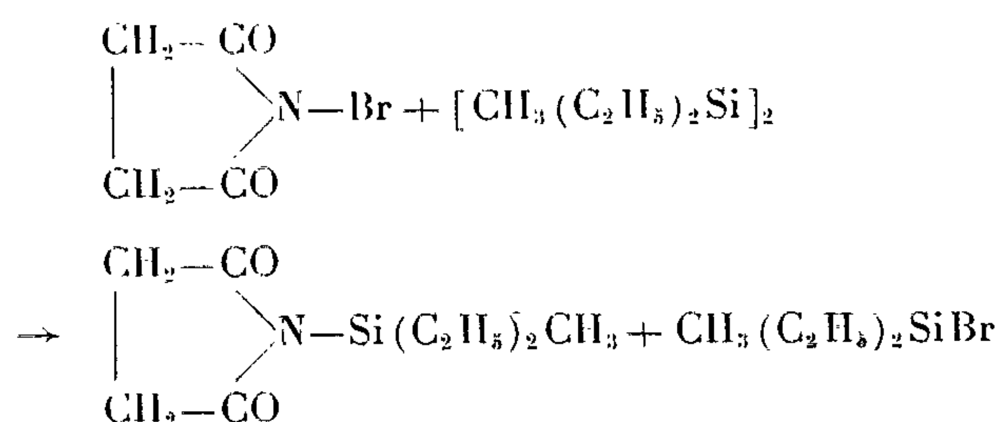
La différence de pouvoir réducteur entre les alcoxydisilanes (II *b*) ou (II *c*) et les hexaalcoyldisilanes (I *a*) ou (II *a*) semble pouvoir être attribuée à des facteurs électroniques, les groupes alcoxyles, attracteurs d'électrons, favorisant une attaque nucléophile des atomes de silicium.

Avec les autres sels métalliques envisagés (sels mercuriques, d'argent, de nickel, de platine) les hexaalcoyldisilanes (I *a*), (I *c*) et (II *a*) permettent

d'obtenir les métaux correspondants; l'hexaphényldisilane (I *b*) se montre, cependant, assez peu réactif, du fait, vraisemblablement, de l'intervention de gênes stériques importantes.

Des oxydes métalliques, comme par exemple V_2O_5, sont réduits par les organodisilanes avec formation de siloxanes.

Par ailleurs, le N-bromosuccinimide réagit avec le diméthyltétraéthyldisilane (II *a*) pour conduire, avec des rendements élevés (70-80 %) au bromosilane et au succinimide N-silicié (ou son tautomère) correspondants :



En dehors de la mise en évidence de propriétés réductrices nettes vis-à-vis de nombreux composés minéraux, ces réactions présentent l'intérêt de permettre la synthèse facile de certains dérivés monosiliciés, tels que par exemple $CH_3(CH_3O)_2SiCl$, dont la préparation par d'autres voies s'avère bien plus délicate. Enfin on peut envisager que les métaux réduits, obtenus finement dispersés en phase organique, sont susceptibles de présenter des propriétés intéressantes pour certaines réactions.

Partie expérimentale. — *Chlorure cuivrique.* — 0,1 mole d'hexaméthyldisilane $[(CH_3)_3Si]_2$ dissous dans 10 g de di-(éthoxy-2 éthyl) éther (solvant) sont ajoutés en 1 h à une suspension, vivement agitée, de 0,2 mole de $CuCl_2$ dans 30 g de solvant (t 150°); chauffage et agitation sont poursuivis durant 2 h. On obtient du chlorure cuivreux [spectre de rayons X ([2]) conforme] et du triméthylchlorosilane, $(CH_3)_3SiCl$ (Rdt 86 %). Dans des conditions analogues, le diméthyltétraéthyldisilane, $[CH_3(C_2H_5)_2Si]_2$, conduit, à côté du chlorure cuivreux, au méthyldiéthylchlorosilane $CH_3(C_2H_5)_2SiCl$ (Rdt 40 %); les facteurs électroniques et stériques permettaient de prévoir, justement, une attaque nucléophile plus difficile des atomes de silicium.

Dans le cas du diméthyltétraméthoxydisilane, $[CH_3(CH_3O)_2Si]_2$, on emploie 0,1 mole de disilane pour 0,1 mole de $CuCl_2$; même solvant; addition progressive en distillant les fractions volatiles; formation transitoire d'un solide blanchâtre, pouvant être du chlorure cuivreux; finalement on obtient du cuivre [spectre de rayons X ([2]) conforme] et du méthyldiméthoxychlorosilane, $CH_3(CH_3O)_2SiCl$ (Rdt 87 %; $É_{770}$ 94,5-95°,5; n_D^{20} 1,3869; d_4^{20} 1,049; R.M. Si % et Cl % conformes).

Avec le diméthyltétraéthoxydisilane on peut opérer, comme pour le dérivé tétraméthoxylé, progressivement. On peut aussi réunir, dès le départ, l'ensemble des réactifs; la réaction amorcée par un chauffage local

se poursuit assez brutalement, avec distillation très rapide des fractions légères. On isole, à côté du cuivre formé, du méthyldiéthoxychlorosilane $CH_3(C_2H_5O)_2SiCl$ (Rdt 29 %); formation de produits secondaires à l'étude.

Acétate mercurique 0,1 mole; hexaméthyldisilane 0,1 mole; 30 g de di-(éthoxy-2 éthyl) éther; 6 h reflux avec vive agitation. On recueille du mercure (95 %) et de l'acétate de triméthylsilyle $CH_3COOSi(CH_3)_3$ (Rdt 70 %).

Avec le triméthyltriphényldisilane, $(CH_3)_3Si—Si(C_6H_5)_3$; 5 h à 200°; on obtient à côté du mercure (Rdt 75 %) l'acétate de triméthylsilyle (Rdt 45 %) et l'acétate de triphénylsilyle qu'on hydrolyse en triphénylsilanol $(C_6H_5)_3Si—OH$ pour faciliter les extractions.

L'hexaphényldisilane $(C_6H_5)_3Si—Si(C_6H_5)_3$, dans des conditions analogues, ne réagit pas.

Chlorure de nickel 0,1 mole; hexaméthyldisilane 0,1 mole; autoclave 200°, 12 h; on obtient à côté de nickel, souillé de chlorure de nickel n'ayant pas réagi, du triméthylchlorosilane (Rdt 65 %).

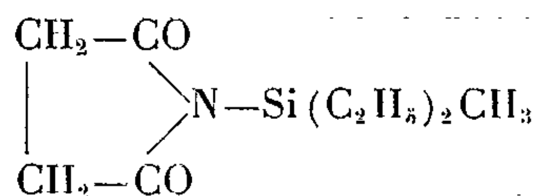
Avec le diméthyltétraéthyldisilane on isole, après un reflux de 18 h à 190°, à côté de nickel, du méthyldiéthylchlorosilane (Rdt 44 %).

Bromure de nickel 0,1 mole; diméthyltétraéthyldisilane 0,15 mole; 12 h à 190-200°; on isole, à côté de nickel, du méthyldiéthylbromosilane (Rdt 44 %).

Nitrate d'argent 0,03 mole; triméthyltriphénylsilane 0,03 mole; xylène 40 ml; 12 h reflux; obtention d'argent, d'oxyde azotique, NO, de siloxanes.

Anhydride vanadique. — V_2O_5 0,05 mole; diméthyltétraéthyldisilane 0,05 mole; 12 h à 200°. On recueille du diméthyltétraéthyldisilylmonoxane $[CH_3(C_2H_5)_2Si]_2O$ (Rdt 55 %; séparé du disilane résiduel par chromatographie préparative) et un solide noir dont le spectre de rayons X [2] donne les distances réticulaires suivantes : *d* Å 8,38 (f); 6,38 (M); 4,389 (M); 4,169 (TF); 3,631 (tf); 3,184 (TF); 2,958 (tf); 2,527 (tf); 2,300 (tf).

N-bromosuccinimide 0,1 mole diméthyltétraéthyldisilane 0,1 mole; CCl_4 30 g; addition progressive du silane. On isole du méthyldiéthylbromosilane (Rdt 83 %) et l'imide N-silicié (ou son tautomère) :



(Rdt 70 %; $É_{10}$ 130-131°; n_D^{20} 1,4785; d_4^{20} 1,045; R.M., Si % et N % conformes).

(*) Séance du 9 novembre 1964.

[1] Y. DENTONE, *Thèse de 3e cycle en Physicochimie structurale*, Bordeaux, 31 janvier 1964.

[2] Les spectres de rayons X ont été réalisés dans le service de Chimie minérale, de la Faculté des Sciences de Bordeaux, avec le concours de M. Hardy.

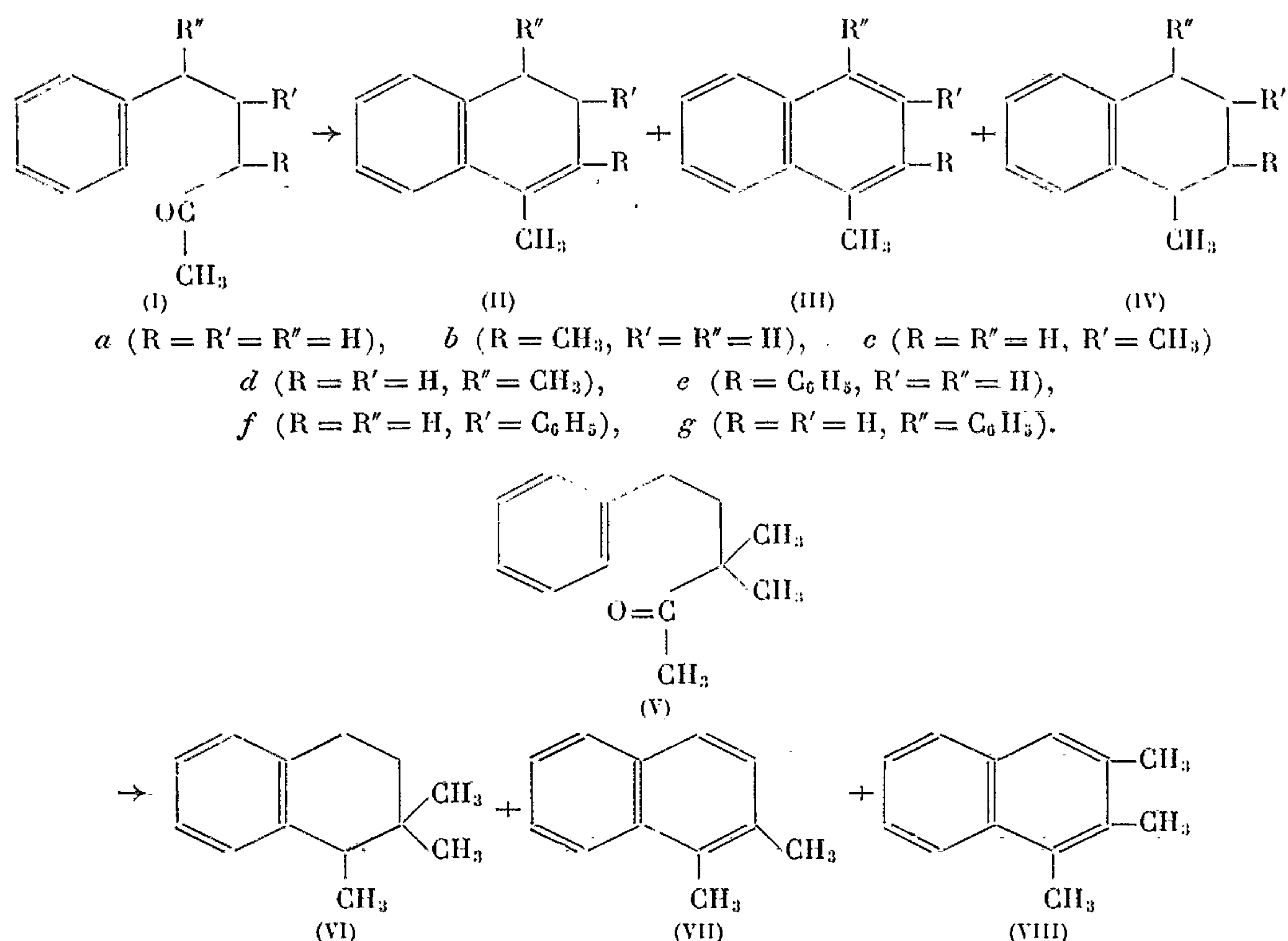
(Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme de la cyclodéshydratation des méthylcétones γ-arylées; influence du substituant phényle placé en différentes positions de la chaîne latérale.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Quillet** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

La diméthyl-3.3 phényl-5 pentanone-2 et les phényl-5 pentanones-2 substituées par un groupement phényle en position-3, -4 ou -5, traitées en milieu acide subissent une réaction de cyclodéshydratation. On constate qu'à côté des produits hydronaphtaléniques formés, on obtient les dérivés tétrahydronaphtaléniques et naphtaléniques correspondants, provenant d'une réaction de dismutation. Dans le cas de la diméthyl-3.3 phényl-5 pentanone-2, la migration d'un groupement méthyle accompagne la réaction.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé les résultats que nous avons obtenus par l'action du mélange de Bradsher (acide bromhydrique, acide acétique) sur la phényl-5 pentanone-2 (I *a*) et ses dérivés monométhylés (I *b*), (I *c*) et (I *d*). Par la suite nous avons voulu vérifier d'une part la possibilité de participation de la forme énolique de la fonction cétone, et d'autre part l'influence des groupements phényle en -3, -4 ou -5, sur la cyclodéshydratation.

Pour vérifier la possibilité d'une énolisation de la fonction cétone dans la réaction normale, nous avons choisi la diméthyl-3.3 phényl-5 pentanone-2 (V) dont l'énolisation est interdite en direction du carbone 3.



Ayant constaté que la diméthyl-3. 3 phényl-5 pentanone-2 (V) n'est pratiquement pas transformée par un chauffage de 20 h avec le mélange de Bradsher, nous avons utilisé l'acide bromhydrique azéotropique.

7,6 g de cétone (V) sont chauffés à reflux pendant 35 h en présence de 150 cm³ d'acide bromhydrique azéotropique. Après traitement, on dose et l'on sépare les produits de la réaction par chromatographie en phase vapeur (graisse silicone S. E. 30 sur Fire Brick). On obtient avec un rendement molaire de 62 % un mélange présentant la composition suivante : triméthyl-1.2.2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (VI) (47 %), diméthyl-1.2 naphtalène (VII) (43 %), triméthyl-1.2.3 naphtalène (VIII) (10 %).

De plus nous avons pu isoler pendant la réaction, du bromure de méthyle que nous avons caractérisé par son spectre infrarouge. Ces résultats semblent interdire le passage par une forme énolique en direction du carbone 1.

Pour l'étude de l'influence du groupement phényle sur la cyclodéshydratation nous avons successivement engagé les cétones (I *e*), (I *f*) et (I *g*).

Le mode opératoire consiste à chauffer à reflux la cétone (0,1 mole) avec 200 cm³ de réactif de Bradsher (préparé à partir de 700 cm³ d'acide acétique, 166 cm³ d'acide bromhydrique azéotropique et 44 cm³ d'eau) pendant 20 h. Après traitement on dose et l'on isole les produits de la réaction par chromatographie en phase vapeur (graisse silicone S. E. 30 sur Fire Brick). On obtient pour chaque cétone la dialine attendue accompagnée de ses produits de dismutation. Les résultats sont exprimés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Cétone de départ.	Rdt molaire de la cyclisation (%).	Composition du mélange obtenu (%).					
		Dialines.		Naphtalènes.		Tétralines.	
(I *e*)	27	(II *e*)	67	(III *e*)	13	(IV *e*)	20
(I *f*)	57	(II *f*)	0	(III *f*)	48,5	(IV *f*)	51,5
(I *g*)	48,5	(II *g*)	48	(III *g*)	29	(IV *g*)	23

Nous avons repris l'étude de la dismutation en traitant directement les dialines (II *e*), (II *f*) et (II *g*) par le réactif de Bradsher à l'ébullition.

Les résultats indiqués dans le tableau II donnent la composition (%) de la phase organique après traitement (dosage par chromatographie en phase vapeur).

TABLEAU II.

Durée du traitement (h).	Dialines.		Naphtalènes.		Tétralines.	
6 (*)	(II *e*)	76	(III *e*)	16	(IV *e*)	8
3	(II *f*)	34	(III *f*)	33	(IV *f*)	33
3	(II *g*)	80	(III *g*)	10	(IV *g*)	10

(*) En 3 h aucune dismutation.

Comme dans le cas de la dismutation du diméthyl-1.2 dihydro-3.4 naphtalène (II *b*) [1], on constate un déséquilibre notable entre les produits de dismutation du méthyl-1 phényl-2 dihydro-3.4 naphtalène (II *e*).

Les synthèses des cétones (I) et des dialines (II) seront décrites ultérieurement.

Triméthyl-1.2.2 *tétrahydro*-1.2.3.4 *naphtalène*, $C_{13}H_{18}$ (VI). — Liquide, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 264 mμ (log ε 2,92) et 272 mμ (log ε 2,90).

Méthyl-1 *phényl*-2 *dihydro*-3.4 *naphtalène*, $C_{17}H_{16}$ (II *e*). — F 76° (méthanol); $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 279 mμ (log ε 4,15).

Méthyl-1 *phényl*-3 *dihydro*-3.4 *naphtalène*, $C_{17}H_{16}$ (II *f*). — $É_{2,5}$ 132-135°; n_D^{25} 1,6110; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 259 mμ (log ε 3,95).

Méthyl-1 *phényl*-4 *dihydro*-3.4 *naphtalène*, $C_{17}H_{16}$ (II *g*). — $É_1$ 130-132°; $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 260 mμ (log ε 3,93).

Méthyl-1 *phényl*-3 *naphtalène*, $C_{17}H_{14}$ (III *f*). — F 68° (isolé par chromatographie en phase vapeur); $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 250 mμ (log ε 4,74), 290 mμ (log ε 4,06).

Méthyl-1 *phényl*-3 *tétrahydro*-1.2.3.4 *naphtalène*, $C_{17}H_{18}$ (IV *f*). — Liquide, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 258 mμ (log ε 2,91), 265 mμ (log ε 2,91), 273 mμ (log ε 2,81).

Les autres composés préparés ont déjà été décrits.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

[1] J.-P. Quillet et J. Dreux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1259.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie, 93, rue Pasteur, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la thiéno-[3.4-d] pyridazine*. Note (*) de MM. **Max Robba**, **Robert C. Moreau** et **Bernard Roques**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse de la thiéno-[3.4-*d*] pyridazine, de la dichloro-1.4 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine, de l'oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine et de ses dérivés halogénés en 4.

Si les benzologues de la pyridazine, phtalazine et cinnoline, ont suscité de multiples travaux, leurs isostères thiophéniques n'ont été pratiquement pas étudiés. Nous avons mis au point la synthèse d'un des isostères thiophéniques de la phtalazine, la thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (I), en vue de l'examen de ses propriétés physicochimiques.

Comme matières premières nous avons tout d'abord mis en œuvre l'oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (VI) et la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (II). Cette dernière est obtenue en cyclisant l'ester diéthylique de l'acide thiophène-dicarboxylique-3.4 avec l'hydrazine ([1]). La chlorodéshydroxylation par l'oxychlorure de phosphore fournit la dichloro-1.4 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (III); cristaux jaune pâle, F 169°, peu stable et facilement hydrolysable à l'air ou par cristallisation dans les solvants hydroxylés en chloro-4 oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (IV).

Analyse : ($C_6H_2Cl_2N_2S$), calculé %, C 35,14; H 0,98; Cl 34,57; N 13,66; S 15,63; trouvé %, C 35,05; H 0,83; Cl 34,58; N 13,66; S 15,63.

Spectre de R. M. N. : un singulet à $8,40.10^{-6}$ (deux protons en 5 et 7).

Les essais de déshalogénation de ce dérivé aussi bien par voie chimique (amalgame d'aluminium, hydrure de lithium-aluminium) que par voie catalytique (nickel de Raney, palladium) n'ont pas encore abouti et se traduisent par une décomposition ou un hydrolyse partielle en chloro-4 oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (IV).

Cette substance est aussi obtenue par chloration ménagée de la dione (II) avec l'oxychlorure de phosphore; cristaux jaune pâle, F 259°.

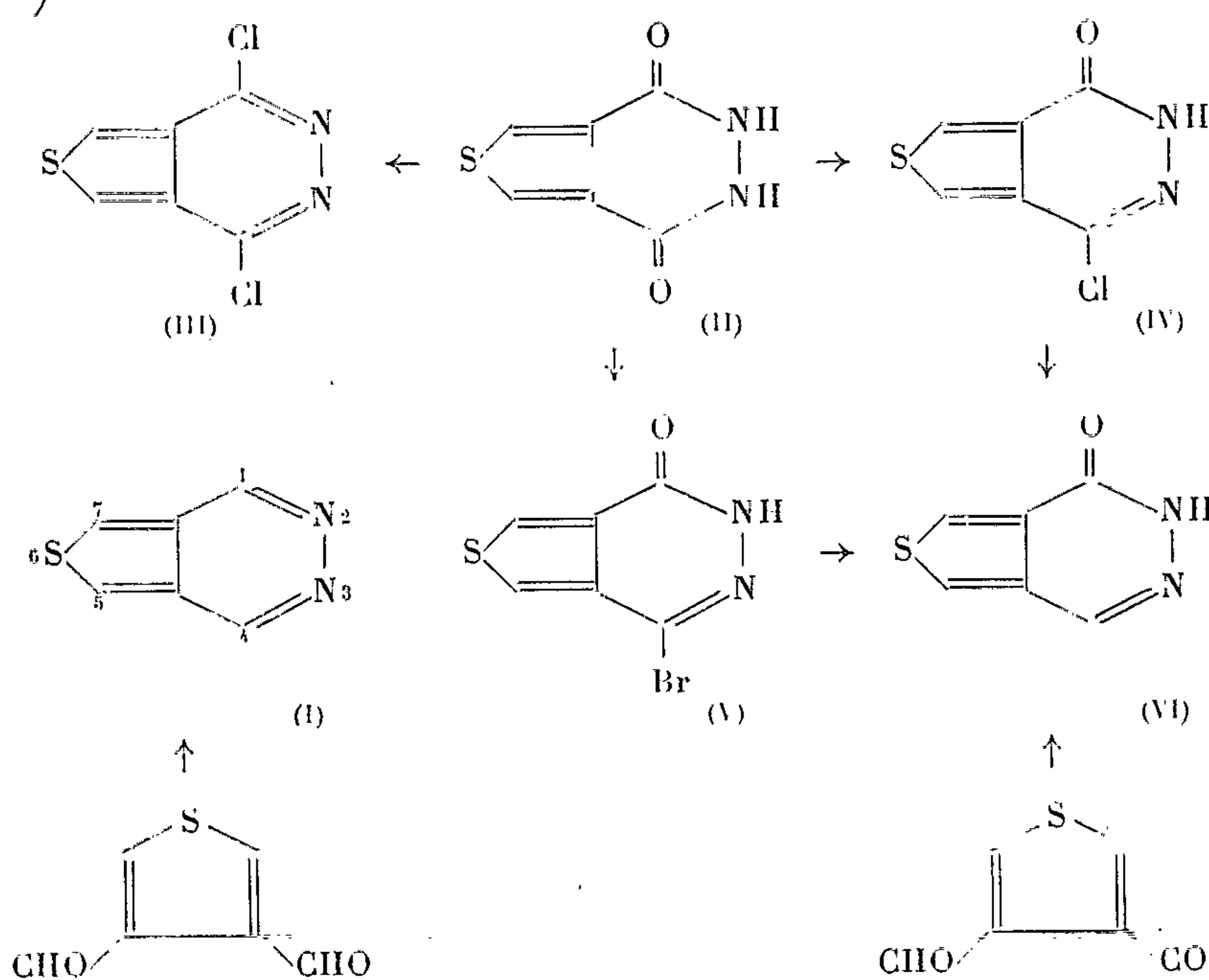
Analyse : ($C_6H_3ClN_2OS$), calculé %, C 38,61; H 1,58; N 15,01; Cl 18,99; S 17,18; trouvé %, C 38,70; H 1,62; N 14,90; Cl 19,22; S 17,39.

Spectre infrarouge (KBr) : bandes à 3200 cm^{-1} ($\rangle$NH) et 1695 cm^{-1} ($\rangle$C=O).

La bromodéshydroxylation de la dione (II) n'est que partielle : l'oxybromure et le pentabromure de phosphore forment la bromo-4 oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (V); cristaux blancs, F 255°.

Analyse : ($C_6H_3BrN_2OS$), calculé %, C 31,18; H 1,30; Br 34,58; N 12,12; S 13,87; trouvé %, C 31,23; H 1,34; Br 34,63; N 12,05; S 13,91.

Spectre infrarouge (KBr) : bandes à 3200 cm^{-1} ($\rangle$NH) et 1695 cm^{-1} ($\rangle$C=O).



Les déshalogénations de la bromo-4 et de la chloro-4 oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine aboutissent à l'oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[3.4-*d*] pyridazine (VI); elles sont effectuées à chaud par catalyse en présence de nickel de Raney; dans ces deux dérivés halogénés, le cycle thiophénique résiste encore à 100° à l'action désulfurante du catalyseur. Le composé (VI) est identique à celui obtenu par synthèse univoque en condensant l'hydrazine avec le carboxy-4 formyl-3 thiophène ([2]) par chauffage dans le méthanol; cristaux blancs, F 253°.

Analyse : ($C_6H_4N_2OS$), calculé %, C 47,35; H 2,65; N 18,40; S 21,07; trouvé %, C 42,29; H 2,60; N 18,35; S 20,96.

Spectre infrarouge (KBr) : bandes à 3150 cm^{-1} ($\rangle$NH) et 1665 cm^{-1} ($\rangle$C=O).

Les essais de bromation et de chloration de (VI) en vue d'une déshalogénation ultérieure en thiéno-[3.4-*d*] pyridazine ont échoué; le produit ne réagit pas ou est décomposé par les agents de chloration et de bromation usuels.

Une voie générale d'accès aux pyridazines consiste à opposer l'hydrazine à des dérivés dicarbonylés-1.4; elle a été suivie avec succès dans le cas de la thiéno-[3.4-*d*] pyridazine; celle-ci est préparée directement par cyclisation bimoléculaire de l'hydrazine avec le diformyl-3.4 thiophène; la synthèse de cet *o*-dialdéhyde thiophénique est faite en un stade à partir

du diiodo-3.4 thiophène ([3]) par interconversion halogène-métal avec le *n*-butyl-lithium, puis formylation au diméthylformamide ([4]). La thiéno-[3.4-*d*] pyridazine se présente en cristaux blancs, F 136°, sublimable sous 0,01 mm, soluble dans l'éthanol et l'eau.

Analyse : ($C_6H_4N_2S$), calculé %, C 52,91; H 2,96; N 20,57; S 23,54; trouvé %, C 53,09; K 3,09; N 20,52; S 23,48.

Spectre de R. M. N. : un singulet à $8,26.10^{-6}$ (deux protons en 5 et 7), un singulet à $9,44.10^{-6}$ (deux protons en 1 et 4).

(*) Séance du 16 novembre 1964.

([1]) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 159.
([2]) S. Gronowitz, A. Biezais et B. Mathiasson, *Ark. Kemi*, 21, 1963, p. 265.
([3]) W. Steinkopf, H. F. Schmitt et H. Fiedler, *Ann. Chem.*, 527, 1937, p. 237.
([4]) M. Robba, R. C. Moreau et B. Roques, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3568.

(*École de Pharmacie de Caen*
et *Laboratoire de Pharmacie chimique*
de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de dérivés cyclopentadiéniques; diméthyl-*1.5 *triphényl-*2.3.4 *cyclopentadiène et quelques dérivés.* Note (*) de M. **Guy Rio** et Mlle **Mireille Cherki**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Obtention de cet hydrocarbure par hydrogénation du méthyl-1 triphényl-2.3.4 fulvène, formé par déshydratation du diméthyl-1.2 triphényl-3.4.5 cyclopentadiénol. Ce dernier donne deux chlorures, le chloro-5 diméthyl-2.3 triphényl-1.4.5 cyclopentadiène par $SOCl_2$-pyridine, et le chloro-5 diméthyl-1.5 triphényl-2.3.4 cyclopentadiène par HCl.

La plupart des dérivés substitués du cyclopentadiène sont susceptibles d'exister sous plusieurs formes isomères. Le nombre de celles-ci est de trois lorsque l'une d'elles a un plan de symétrie; il est de cinq quand il n'y a pas de symétrie.

Le problème de la structure des cyclopentadiènes a été peu étudié à ce point de vue. Pour beaucoup, d'ailleurs, on ne connaît qu'une forme, sans doute plus stable que les autres; c'est le cas, par exemple, des cyclopentadiènes phénylés.

Cependant, les structures de dérivés alcoylés isomères ont été étudiées récemment [(1) à (4)]. Ainsi, le méthyl-5 cyclopentadiène s'isomérise spontanément en un mélange qui, à l'équilibre, renferme 1 % de ce corps, 45 % de méthyl-1 cyclopentadiène et 54 % de méthyl-2 cyclopentadiène (4); le diméthyl-1.5 cyclopentadiène s'isomérise en un mélange de diméthyl-1.2 (prépondérant) et diméthyl-2.3 cyclopentadiène (4).

Nous nous sommes intéressés au sujet à la suite d'observations inattendues (5) concernant les structures de dérivés monoalcoylés, sur le sommet non phénylé, du tétraphénylcyclopentadiène.

On s'est proposé d'étudier le diméthyltriphénylcyclopentadiène dont les deux méthyles sont vicinaux. Un seul composé de ce type était connu (6), mais c'était un isomère à méthyles éloignés; de plus, sa structure n'avait pas été démontrée.

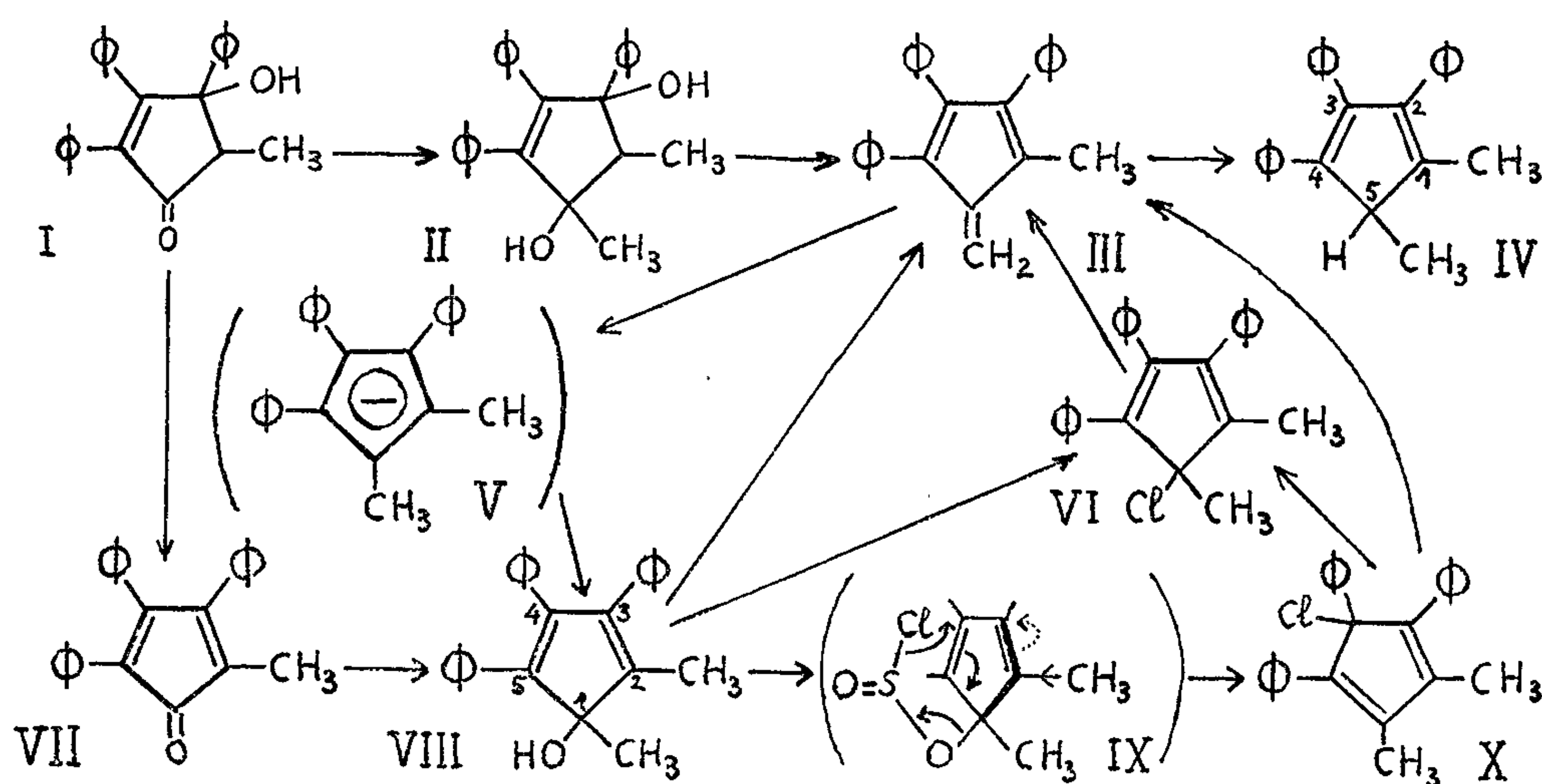
La méthyl-2 triphényl-3.4.5 cyclopentadiénone, VII (7), a été transformée par CH_3MgI en diméthyl-1.2 triphényl-3.4.5 cyclopentadiénol, VIII, $C_{25}H_{22}O$, F_{inst} 193-194°; spectre de R. M. N. (8) [$CDCl_3$, référence $Si(CH_3)_4$] : notamment $\delta = 1,40.10^{-6}$ (singulet, CH_3 en 1); 1,73 (singulet, OH); 1,96 (singulet, CH_3 en 2).

Ce carbinol a permis de préparer deux chlorures isomères, qui présentent des particularités de structure.

L'un, $C_{25}H_{21}Cl$, F_{inst} 110-112° (déc.), formé par réaction de $SOCl_2$ et de pyridine dans l'éther, à —20°, a la structure symétrique du chloro-5 diméthyl-2.3 triphényl-1.4.5 cyclopentadiène, X; R. M. N. : $\delta = 2,02.10^{-6}$ (singulet, CH_3 en 2 et 3).

L'autre, $C_{25}H_{21}Cl$, dimorphe, F_{inst} 173 et 185° (déc.), s'obtient par action de HCl et CH_3CO_2H sur le carbinol VIII ou sur l'autre chlorure, X. Sa formule est celle du chloro-5 diméthyl-1.5 triphényl-2.3.4 cyclopentadiène, VI, analogue à celle du carbinol VIII; R. M. N. : $\delta = 1{,}41 . 10^{-6}$ (CH_3 en 5); 2,04 (CH_3 en 1).

Le chlorure VI, obtenu avec HCl, est vraisemblablement le plus stable, puisqu'il se forme notamment par isomérisation de l'autre, X. On peut supposer que celui-ci, X, est issu d'une réaction de transfert électronique circulaire à six centres, intéressant l'ester chlorosulfureux IX (6); l'effet inducteur positif du méthyle en 2, augmentant la concentration électronique en 3, défavoriserait la venue du chlore en 3 et l'orienterait donc vers le carbone 4.



On peut noter que le chlorure dont la molécule est la plus symétrique, X, a le point de fusion le plus bas.

On n'a pas réussi à obtenir l'hydrocarbure cherché par réduction de ces chlorures (H_2; Zn + acide; $LiAlH_4$).

Tous les deux perdent facilement HCl (chromatographie sur alumine neutre) en se transformant en méthyl-1 triphényl-2.3.4 fulvène, III, $C_{25}H_{20}$, orangé, F_{inst} 165-166°, obtenu plus commodément par déshydratation (H_2SO_4-dioxane) du carbinol VIII. On peut aussi partir de la méthyl-5 triphényl-2.3.4 cyclopentène-2 ol-4 one, I (7), que CH_3MgI transforme en diméthyl-1.5 triphényl-2.3.4 cyclopentène-2 diol-1.4, II, $C_{25}H_{24}O_2$, F_{inst} 185-186°, déshydraté facilement (H_2SO_4-dioxane) en fulvène III.

Ce fulvène réagit rapidement avec $LiAlH_4$ (éther, —20°), mais le complexe formé, avant hydrolyse, comportant sans doute l'anion cyclopentadiénique V, est très sensible à l'autoxydation, car on n'isole que le carbinol VIII; la formation des deux autres carbinols isomères n'a pas été observée. L'attaque de l'anion V par l'oxygène a donc lieu préférentiellement sur un sommet porteur de méthyle.

L'hydrocarbure attendu, $C_{25}H_{22}$, F_{inst} 138-139°, a pu être obtenu par hydrogénation catalytique du fulvène III (Pd-$CaCO_3$, acétate d'éthyle); le rendement n'est pas très élevé (30 % environ), bien qu'on se soit limité à la quantité théorique d'hydrogène, et il se forme sans doute des hydrocarbures cyclopenténiques. Ce corps est peu stable en présence d'acides : s'il est inaltéré par l'acide acétique, il est résinifié par les acides plus forts (même l'acide formique). Il s'agit du diméthyl-1.5 triphényl-2.3.4 cyclopentadiène, IV; R. M. N. : doublet centré autour de $\delta = 1,16.10^{-6}$ (CH_3 en 5; J = 7,5 Hz); $\delta = 2,04$ (singulet, CH_3 en 1); doublet centré autour de $3,54.10^{-6}$ (H en 5, J = 7,5 Hz).

Ici encore, il est à supposer que la structure IV est plus stable que les deux autres structures isomères; elle est d'ailleurs semblable à celle du chlorure le plus stable, VI.

Ainsi, l'hydrocarbure IV diffère nettement du *vic*-diméthylcyclopentadiène, dont les formes les plus stables ont leurs méthyles sur des carbones éthyléniques (¹); apparemment, dans notre cas, la conjugaison des phényles avec les deux doubles liaisons semble prépondérante.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(¹) R. RIEMSCHNEIDER, A. REISCH et H. HORAK, *Monats.*, 91, 1960, p. 805; R. RIEMSCHNEIDER, E. REICHELT et E. B. GRABITZ, *Ibid.*, p. 812.
(²) V. A. MIRONOV, E. V. SOBOLEV et A. N. ELIZAROVA, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1939.
(³) W. R. ROTH, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1009; *Ang. Chem.*, 76, 1964, p. 602.
(⁴) S. MC LEAN et P. HAYNES, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2385.
(⁵) G. RIO et A. SANZ, Études en cours.
(⁶) R. D. ABELL, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 367.
(⁷) C. F. H. ALLEN et J. A. VAN ALLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5165.
(⁸) Dû, comme les suivants, à M. J. J. Basselier (E.S.P.C.I.).
(⁹) J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson, Paris, 1957, p. 308.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude complémentaire des dérivés tri-β-picolinés et tétra-β-picolinés de l'iridium.* Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Marcel Delépine.

Technique de préparation de [Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] Cl.5H$_2$O, à partir des deux β-Pic H [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] *cis* et *trans*. Séparation des deux Ir β-Pic$_3$Cl$_3$ isomères.

Dans une Note précédente [1] j'ai décrit la préparation et les propriétés des dérivés tri-β-picolinés et tétra-β-picolinés à partir de divers complexes di-β-picolinés.

1. En ce qui concerne le dérivé tétra-β-picoliné, [Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] Cl.5H$_2$O, j'avais mentionné que la meilleure préparation consistait à chauffer pendant 5 h au bain-marie bouillant K [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] *trans* avec de la β-picoline et de l'éthanol aqueux (Rdt pondéral 70 %). Depuis, j'ai constaté qu'on peut également obtenir le complexe tétra-β-picoliné en opérant à 95° en prolongeant le chauffage, avec les deux sels de β-picolinium, β-Pic H [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] *cis* et *trans*.

a. β-Pic H [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] *cis*. — Ce complexe est chauffé à 95° pendant 120 h avec 1 partie de β-picoline, 100 parties d'eau et 10 parties d'éthanol. Après refroidissement, on recueille directement 25 % de Ir β-Pic$_3$Cl$_3$ pur, soluble dans le chloroforme et insoluble dans l'éthanol. La configuration 1.2.3 est proposée pour ce corps, par analogie avec l'analogue tripyridiné, de solubilité comparable [2].

Après élimination de Ir β-Pic$_3$Cl$_3$, le mélange réactionnel, concentré à très petit volume, laisse déposer 40 % de [Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] Cl.5H$_2$O brut, facile à purifier [1]. Une concentration plus poussée a donné un résidu final visqueux (35 %), dont on n'a pu extraire aucun cristal.

b. β-PicH [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] *trans*. — Les conditions opératoires étant analogues, la réaction est un peu plus compliquée. Le liquide refroidi laisse déposer un corps gris jaunâtre (8 %), partiellement soluble dans le chloroforme; l'insoluble (1,7 %) est constitué par [Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] [1], le produit soluble dans le chloroforme et l'éthanol étant Ir β-Pic$_3$Cl$_3$-1.2.6.

Les eaux mères concentrées donnent des cristaux saumon (16 %), dont l'analyse correspond à un mélange de produit initial et de Ir β-Pic$_2$(H$_2$O)Cl$_3$ *trans* [3]. Enfin, en poursuivant la concentration à très petit volume, on obtient 78 % (Rdt pondéral) de [Ir β-Pic$_4$Cl$_2$] Cl.5H$_2$O brut, identique à celui fourni par l'isomère *cis*. Cette technique constitue donc également une bonne méthode de préparation de ce corps.

2. Antérieurement, les sels de picolinium β-PicH [Ir β-Pic$_2$Cl$_4$] *cis* et *trans* avaient été chauffés en autoclave à 130° avec de la β-picoline aqueuse, et il s'était formé essentiellement Ir β-Pic$_3$Cl$_3$ [1]; je n'avais pu, alors, mettre en évidence, avec certitude, la présence des deux isomères.

Ces deux isomères tri-β-picolinés ont pu être isolés à l'état pur en mettant à profit leur différence de solubilité dans l'éthanol absolu. L'épuisement d'un mélange par 70 parties, environ, d'éthanol absolu bouillant ne dissout que l'isomère 1.2.6, qui recristallise par évaporation lente, en bâtonnets jaune d'or aux extrémités obliques (solubilité 1,46 pour 100 g d'éthanol bouillant). Le résidu est dissous dans le chloroforme et l'isomère 1.2.3 est obtenu par évaporation lente; ses cristaux jaune clair se présentent en prismes droits; il est moins soluble dans le chloroforme que l'isomère 1.2.6. Par ailleurs, les spectres infrarouges de ces deux isomères sont nettement différents.

Ainsi, dans la série β-picolinée, l'élévation de la température, lors de la préparation, favorise la formation de composé tri-β-picoliné, comme dans la série de la pyridine. Toutefois, lorsqu'on opère à 95°, on observe une différence de comportement entre les deux séries, particulièrement entre les sels analogues β-PicH [Ir β-Pic_2Cl_4] et PyH [Ir Py_2Cl_4]. Ce dernier, quel que soit l'isomère *cis* ou *trans*, chauffé à 95° avec de la pyridine et de l'éthanol aqueux, c'est-à-dire dans les mêmes conditions que plus haut pour β-Pic H [Ir β-Pic_2Cl_4], ne se transforme pas en composé tétrapyridiné, mais essentiellement en dérivé tripyridiné. La formation des composés tétrasubstitués est donc plus facile en série β-picolinée.

(*) Séance du 16 novembre 1964.
(1) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2106.
(2) M. Delépine, *Ann. Chim.*, [9], 19, 1923, p. 145.
(3) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2396.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France*, 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Sur le socle paléozoïque du massif d'Igounce (Basses-Pyrénées) : nouveaux affleurements.* Note (*) de MM. **Marcel Casteras**, Correspondant de l'Académie, et **Jean-Pierre Paris**.

En 1961 l'un de nous (M. C.) [1], en signalant la découverte du Dévonien supérieur dans le massif d'Igounce, le plus oriental des massifs primaires basques, indiquait l'existence de multiples affleurements du socle paléozoïque que l'érosion fait apparaître sous la vaste couverture crétacée de ce massif, à savoir ceux du Mont Soguia, des Bains du Teinturier, du ravin de Sustoqui, du revers méridional du Pic d'Igounce (Arhondo-Goaillar-col de Lacurde), enfin le massif de grès quartziteux recoupé sur 600 m de long dans la vallée du Gave de Larrau à 2 km au Nord du pont de Longibar qui renferment la faune à *Cyrtospirifer verneuili* du Dévonien supérieur.

De leur côté G. Dubar et D. Le Maître [2] faisaient part de la découverte d'une flore à *Archæopteris* du Dévonien supérieur dans la série schisto-gréseuse qui affleure au Sud immédiat du village de Licq sur la rive gauche du Saison.

Des observations nouvelles nous permettent d'ajouter à la liste donnée ci-dessus des affleurements du socle et nous apportent des éléments d'information quant à la constitution de la série paléozoïque du massif d'Igounce.

Nous analyserons d'abord la série-type du Paléozoïque du massif, telle qu'on l'observe aux abords du ravin de Sustoqui pour ses termes inférieur et moyen et sur la crête de Bénou pour son terme le plus élevé.

La « boutonnière » du ravin de Sustoqui, ouverte au milieu des poudingues de Mendibelza, ceux-ci surmontant des calcaires cénomaniens, eux-mêmes discordants dans le haut du ravin sur les pélites, grès et poudingues rouges du Permo-Trias, montre, en face et en amont du pont de Bilho, une succession ascendante de couches paléozoïques verticales, dirigées Sud-Ouest-Nord-Est, qui traversent la vallée du Gave de Sainte-Engrâce. C'est, en remontant la vallée, la succession que voici :

a. schistes gréseux, à la base, puis grès limoniteux, de plus en plus massifs et quartziteux (100 m), par place bréchiques, fossilifères sur la rive gauche, avec Polypiers et Gastropodes. Il s'agit des grès à *Spirifer* du Frasnien;

b. une zone de passage (10 m) : schistes noirs gréseux micacés, alternant avec des calcaires noirs en plaquettes;

c. calcaires griottes gris clair, bien lités, du Famennien (et Strunien ?), avec de rares sections de Goniatites, devenant à prédominance schisto-gréseuse, avec lits calcaires rubanés, à leur partie supérieure (70 m);

d. schistes siliceux, jaspes et lydiennes, surmontés de brèches à éléments de lydiennes, 30 m (Tournaisien supérieur ? et base du Viséen);

e. lentille de calcaires gris ou blancs (40 m), souvent très cristallins, par place très bréchiques (brèches à éléments calcaires et éléments schisteux), avec passées schisteuses, à la base d'une puissante série (150 m) de schistes gris verdâtre à noir, satinés, à débit ardoisier, sans passée gréseuse, qu'en l'absence de faune (une empreinte d'Encrine seulement) nous hésitons à attribuer au seul Viséen, ou au Viséen et à la base du Namurien;

f. calcaires noirs, recoupés de filonnets de calcite blanche, bien lités, en bancs de 5 à 10 cm de puissance, souvent à sédimentation finement rythmique, accompagnés de dolomies rousses et passant fréquemment à des brèches sédimentaires intraformationnelles. Attribution probable au Namurien inférieur. Épaisseur : plus de 100 m, cette formation étant ici directement surmontée par les poudingues de Mendibelza.

Pour compléter la coupe du Dévono-Carbonifère du massif d'Igounce, il faut se déplacer vers l'extrémité orientale du massif, où, entre le Pic d'Issarbe et la vallée du Vert d'Arette, affleure largement, de part et d'autre de la crête de Bénou, le terme le plus élevé de la série, à savoir :

g. un puissant complexe, de plus de 400 m, de schistes et de grès psammitiques, à empreintes végétales (*Calamites*), avec schistes noirs argileux et grès quartzeux micacés à fins débris ligniteux à leur partie supérieure.

Ce complexe détritique, que nous attribuons au Namurien supérieur et au Westphalien, surmonte une étroite bande de calcaires noirs à microrythmes du Namurien inférieur qui jalonne, au Nord du col Saint-Graciès, le front méridional du massif d'Igounce chevauchant vers le Sud le synclinal triasique de Sainte-Engrâce. Il est d'ailleurs à noter que des écailles de ces mêmes calcaires namuriens accidentent ce synclinal triasique.

Les grès et schistes à Plantes montrent un très vaste affleurement sur la crête de Bénou, au col de Lataillade et dans les pelouses de Curet, s'enfonçant vers l'Ouest sous les poudingues cénomaniens du Pic d'Issarbe et sous les pélites rouges permo-triasiques des cabanes de Lanne, descendant vers le Nord dans tous les ravins affluents du ruisseau de la Combe de Bénou, jusqu'à sa couverture de poudingues cénomaniens, ceux-ci précédés au Sud du Pic de Legorre par une étroite bande de pélites triasiques.

Nous avons pu retrouver tout ou partie de cette série dévono-carbonifère dans de multiples affleurements du socle paléozoïque reconnus dans le massif d'Igounce.

Versant méridional du Pic d'Igounce. — La couverture de poudingues de Mendibelza est peu épaisse, au-dessus du socle, sur la crête passant par le signal 1337 et le Pic d'Igounce, puisque, d'une part, ce socle se montre en boutonnière autour de la cabane de Hilègue, avec des affleurements de griottes dévoniens, de lydiennes, de schistes westphaliens et de calcaires noirs namuriens, et que, d'autre part, une barre des mêmes calcaires namuriens franchit le col de Lacurde.

Par ailleurs sous les poudingues cénomaniens de la crête d'Igounce toutes les pentes qui descendent vers le quartier de la caserne des douanes de Sainte-Engrâce montrent un vaste affleurement du socle qui se poursuit jusqu'à la limite Sud du massif, au contact du synclinal triasique. On y voit des couches très redressées, de direction Nord-Est - Sud-Ouest, s'organisant en plusieurs plis qu'un itinéraire d'Est en Ouest, depuis le col de Lacurde, par le chemin de Goaillar et d'Arhondo permet d'analyser. A la barre de calcaires namuriens du col de Lacurde et aux schistes qui

l'accompagnent fait suite, au-dessus des granges supérieures de Goaillar, un pli aigu de lydiennes et de griottes dévoniens; puis vient un grand synclinal carbonifère dont les deux flancs montrent, respectivement au-dessus de Goaillar et au-dessus d'Arhondo, schistes viséens et calcaires namuriens associés à des dolomies rousses de part et d'autre du ravin de Goaillar, tandis que dans l'axe même de ce ravin le fond du synclinal est rempli par la série schisto-gréseuse à Plantes du Namurien supérieur.

Versant Nord du Pic d'Igounce. — Tandis que le haut ravin du Vert de Barlanès ne montre, sous le Pic d'Issarbe, que deux affleurements très exigus de Paléozoïque, l'un de schistes et grès à Plantes sous une couverture triasique, l'autre, plus en aval, de calcaires namuriens sous une couverture de poudingues crétacés, le socle primaire affleure largement au Nord du Pic d'Igounce dans les trois ravins qui recoupent le Bois d'Aygonce et le Bois d'Anthode, ainsi que, plus au Nord, entre le Pic d'Iridouy et le col de Légacague.

Dans le Bois d'Aygonce (ravin du ruisseau de Lissiague et ravins affluents) la boutonnière paléozoïque a plus de 1 km de large. A mi-hauteur dans ce ravin s'allonge, en direction Sud-Ouest - Nord-Est, un anticlinal de griottes dévoniens. Il s'ennoie à sa terminaison méridionale avec une auréole de lydiennes, tandis qu'il est tronqué à l'aval par un accident transverse du socle, affectant aussi la couverture, puisque bourré de Trias. Dans le flanc occidental de l'anticlinal dévonien schistes viséens et calcaires namuriens remontent jusqu'à mi-pente, s'enfonçant sous les calcaires cénomaniens et sous les poudingues qui forment toute la crête allant du Pic d'Iridouy au col de Lacurde. Dans le flanc oriental du même anticlinal des replis font apparaître plusieurs barres de calcaires namuriens et de lydiennes. Vers l'amont une de ces barres calcaires, accompagnée de schistes viséens, dominée à l'Est par le Permo-Trias de Bitote, remonte dans le Bois d'Aygonce jusqu'au col de Lacurde, se mettant en continuité avec les affleurements du versant Sud du massif.

Au Nord de l'accident triasique qui recoupe le ravin de Lissiague les schistes viséens se poursuivent, avec de multiples replis de lydiennes, dans les collines de Mariotte et de Chin, au pied du Pic d'Iridouy. Ils sont suivis vers l'Ouest, d'abord par une barre de calcaires griottes dévoniens, issue de par-dessous le Cénomanien du Pic d'Iridouy, qui prend en travers le versant méridional du vallon menant au col de Légacague, puis, à ce col, par les grès limoniteux du Frasnien. Il s'agit là d'un nouvel anticlinal du socle dont le cœur s'ouvre largement en plusieurs vastes affleurements, séparés les uns des autres par la couverture crétacée.

Les grès frasniens affleurent en effet très largement à la surface de la montagne qui, à l'Ouest du col de Légacague, porte la cabane d'Iracouri et la cote 896; ils s'étendent vers le Nord jusqu'au Trias et à l'ophite de la colline 609, s'enfoncent au Sud sous les poudingues cénomaniens et se

poursuivent vers l'Ouest en un étroit couloir au Sud de la colline 718.

Or ces grès frasniens se retrouvent aussi, plus au Sud, à la base des couches primaires qui affleurent dans les deux ravins descendant du Bois d'Anthode de part et d'autre de la crête formée de poudingues crétacés passant par la cote 908.

Dans le ravin oriental les grès frasniens plongent au Sud sous une barre de griottes, surmontés vers l'amont par des lydiennes, puis par des schistes viséens, enfin par des calcaires namuriens qui, très replissés, remontent dans le ravin jusqu'à la cote 950.

La large boutonnière ouverte à travers la couverture crétacée dans le ravin occidental, entre le Bois d'Anthode et le Bois d'Harribelsette, montre le prolongement manifeste des mêmes couches. Les grès frasniens affleurent très largement dans tout le bas du ravin au-dessus des fermes d'Estèche et de Bordaberry. Plus haut dans le ravin une bande de calcaires griottes les surmonte, suivie par les lydiennes et les schistes viséens jusqu'à la cote 750.

Par ailleurs la continuité profonde du socle sous une couverture crétacée sporadique est certaine entre les affleurements qui viennent d'être localisés sur le versant Nord du Pic d'Igounce et ceux plus proches de la vallée du Saison.

A l'Ouest du Bois d'Harribelsette les grès frasniens se retrouvent en contrebas des affleurements de griottes et de lydiennes des Bains du Teinturier; ils y traduisent le cœur d'un anticlinal dans le flanc occidental duquel griottes dévoniens, lydiennes, schistes viséens et calcaires namuriens, de direction Sud-Ouest - Nord-Est, recoupent obliquement, de l'amont vers l'aval, la vallée du Saison au Sud de Licq.

Dans le prolongement Nord du même axe anticlinal un affleurement de grès frasniens, récemment reconnu par G. Culot, dans le chemin entre la ferme Balagné et le signal 492, est à signaler. Ces grès ont fourni une abondante faune à *Cyrtospirifer verneuili*, *Productella* sp., *Camarotoechia* sp., actuellement à l'étude, et tout à fait comparable à celle qui fut découverte par G. Dubar et J. Laverdière ([3]) dans la vallée du Lauribar (massif de Mendibelza). Plus au Nord enfin émergent de la couverture détritique crétacée les griottes dévoniens du Mont Soguia.

Les observations qui viennent d'être rapportées témoignent de la vaste extension en affleurement du socle paléozoïque du massif d'Igounce sous sa couverture permo-triasique et crétacée. Elles sont en contradiction formelle avec l'opinion exprimée par G. Viers ([4]) qui ne voit dans le massif d'Igounce que fosse crétacée et n'y admet l'existence de terrains paléozoïques que soit sous la forme d'éléments emballés dans les brèches crétacées, soit sous la forme d'extrusions mises en place lors de la sédimentation crétacée.

Bien au contraire le socle affleure largement en de multiples boutonnières au milieu de la couverture posthercynienne. Les levés cartographiques relatifs à ce socle permettent de reconstituer dans ses grandes lignes la tectonique hercynienne du massif ancien.

Par ailleurs il est remarquable de noter que la série paléozoïque du massif d'Igounce présente, dans ses termes du Dévonien supérieur et du Carbonifère inférieur, de grandes affinités avec la série connue dans le massif de Mendibelza et plus particulièrement dans la vallée du Lauribar.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) M. CASTERAS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1042.

(2) G. DUBAR et D. LE MAITRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1359.

(3) G. DUBAR et J. W. LAVERDIÈRE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 28, 1928, p. 395; J. W. LAVERDIÈRE, *Mém. Soc. géol. du Nord*, 10, n° 2, 1930.

(4) G. VIERS, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 1956, p. 713; G. VIERS, *Thèse Lettres*, Bordeaux, 1960.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, Allées Jules Guesde, Toulouse, Hte-Garonne.)

STRATIGRAPHIE. — *Succession stratigraphique et passages latéraux dus au métamorphisme dans la série Ceará, Antécambrien du Nord-Est brésilien.* Note (*) de M. **André Meunier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Étude de la série Ceará (Antécambrien supérieur du Nord-Est brésilien), de ses différents termes, de leur succession stratigraphique et de leur transformation latérale sous l'influence du métamorphisme.

En 1910, Crandall [1] attribuait le nom de série Ceará à des formations métamorphiques rencontrées dans le Nord-Est du Brésil, états de Paraiba, Rio Grande do Norte et Ceará. On invoquait son degré de métamorphisme relativement faible, mésozonal en général, et le fait qu'elle n'avait été que peu affectée par la granitisation pour la séparer d'un socle ancien plus métamorphique et riche en granites. Cette opposition entre socle ancien et série Ceará plus jeune (elle fut comparée à l'Algonkien des États-Unis), ne se justifie pas toujours, car une partie de ce qui fut considéré comme du « socle » est en réalité constituée par des formations de la série Ceará, qui ont été localement plus profondément transformées, ou dont la véritable appartenance n'avait pas été reconnue.

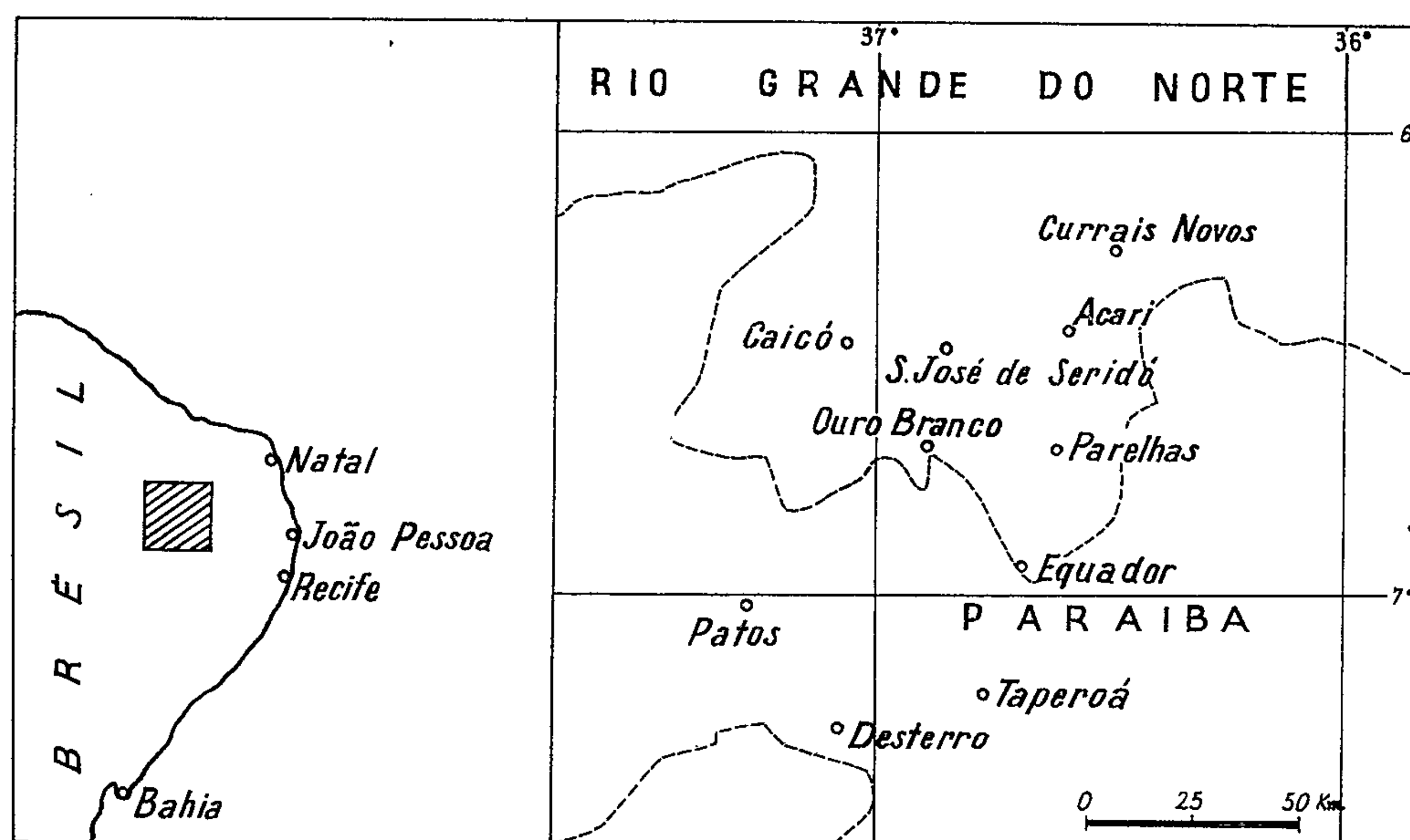
A la suite des travaux de Crandall on distinguait : 1° au sommet, des micaschistes (membre de Seridó); 2° des calcaires et des conglomérats, quelquefois groupés sous le terme « membre de Parelhas »; 3° à la base, des quartzites (membre d'Equador).

Les *micaschistes* ont été observés dans la zone de Currais Novos à Equador, zone subméridienne aux environs de 36°30′ de longitude Ouest, où furent définis les termes de la série. J'ai suivi leur transformation progressive en des gneiss à grain fin riches en biotite et des faciès embréchitiques : gneiss rubanés ou à phénocristaux. Ceci, non pas localement, mais sur de larges surfaces, à l'Ouest et au Sud de Equador, près de Taperoa et Desterro, comme dans l'axe synclinal où se situe la ville de Patos. Ainsi le membre supérieur de la série renferme des faciès catazonaux et des produits de migmatisation; on ne peut le restreindre aux seuls micaschistes, le passage des uns aux autres étant prouvé par l'analyse des structures régionales.

Vers la base des micaschistes et au sommet de la formation quartzitique, dans la zone déjà citée, se placent des *calcaires métamorphiques* de faible puissance, transformés en des points privilégiés en tactites à scheelite, ainsi que des conglomérats. L'individualité de ce groupe intermédiaire, envisagée par Almeida-Rolff [2] en particulier, ne rend pas compte de l'extrême variabilité de son contenu. D'une part, en effet, calcaires et conglomérats sont très loin d'exister partout, et surtout d'exister ensemble : il est même assez rare de rencontrer les uns et les autres sur une même coupe verticale. Par ailleurs, le nombre et la puissance des barres calcaires

varient beaucoup, de même que leur position par rapport aux quartzites inférieurs.

Cette position n'est pas simple, car le « membre » quartzitique inférieur est lui-même beaucoup moins régulier que ne pouvait le faire supposer l'étude de la zone de référence, entre Currais Novos et Equador. Vers l'Ouest, dans l'alignement Ouro-Branco-Sao José do Serido, une barre quartzitique de 50 m de puissance apparaît sous les micaschistes; elle recouvre une intercalation de micaschistes, puis des calcaires dont l'épaisseur atteint 400 m et plus. Quant aux conglomérats, ils incluent deux formations différentes : des conglomérats monogéniques à éléments de quartzites de grande taille, manifestement intraformationnels, qui se placent vers le sommet des quartzites, mais encore à leur intérieur, et



d'autres, polygéniques, à éléments de quartzites et de gneiss beaucoup plus petits et mieux arrondis, plaqués au sommet des quartzites ou intercalés dans les micaschistes ou les gneiss qui leur sont directement superposés.

La transformation des calcaires sous l'effet du métamorphisme peut être suivie localement; on observe le développement de pyroxénites ou d'amphibolites dans des alignements où persistent des restes calcaires. Les tactites minéralisées sont distinctes des produits de ce métamorphisme général, bien qu'elles se développent dans des niveaux stratigraphiques équivalents. Elles en diffèrent par la minéralogie (tactites à grenat, diopside, vésuvianite, etc.), et surtout par leur localisation aux abords de massifs granitiques postérieurs au métamorphisme régional, et leur association fréquente avec des pegmatites issues de ces massifs.

Les *quartzites* qu'on croyait à la base de la série Ceará ont été vus d'abord dans une crête anticlinale sub-méridienne, à l'Est de Currais Novos et

jusqu'à Equador. J'en ai cartographié le prolongement en direction Est-Ouest, après un brusque changement d'orientation, en direction de Patos. Ils ont été suivis sur 150 km, leur continuité est donc remarquable, et leur puissance maximale excède 800 m. Mais au Nord et à l'Ouest de cette ceinture anticlinale, sur le flanc opposé des synclinaux qui la bordent, les quartzites réapparaissent avec des épaisseurs réduites. Au sommet de cette barre quartzitique, mais aussi au-dessous, nous l'avons vu, affleurent par endroits des calcaires : apparaissent ensuite, sans discordance, ni discontinuité brutale, des *gneiss à biotite* qui affleurent sur de vastes surfaces, évoluant souvent et surtout à leur base vers des faciès migmatitiques. Dans leur intérieur, s'individualisent, à deux niveaux au moins bien distincts dans les environs de Caicó, de nouvelles barres de quartzites, reconnaissables bien que souvent profondément modifiés. Des séquences lithologiques (à trois termes : quartzite, micaschiste, calcaire, ou à deux termes : quartzite, micaschiste ou quartzite, calcaire) se retrouvent aisément : aussi ai-je été amené à considérer ces gneiss à biotite, les quartzites et les calcaires comme appartenant à une même unité de la série Ceará, pour laquelle je propose le nom de *complexe de Caicó*. En effet, les quartzites ne marquent pas la base de la série Ceará, mais des épisodes plus détritiques dans la sédimentation, dont le dernier est localement très développé, et accompagné de conglomérats qui peuvent indiquer une première phase mineure de mouvements tectogénétiques.

Pour résumer, on peut donner une image de ce qu'on connaît de la série Ceará, telle qu'elle peut être rétablie malgré le métamorphisme régional et les processus de granitisation qui l'ont affectée :

1° au sommet une puissante formation micaschisteuse, dénommée « *Membre de Seridó* » par Crandall, marquée à l'origine par une sédimentation monotone. Sa limite inférieure correspond à la reprise des dépôts fins, après un *épisode détritique* généralisé. Les calcaires de la base des micaschistes leur sont associés. Son épaisseur visible, calculée en tenant compte de la tectonique accentuée des régions où elle affleure, est au minimum de 2 000 m:

2° un complexe inférieur, que je désignerai sous le nom de *Complexe de Caicó*, dont la base n'a pas été retrouvée de façon certaine, dont la partie supérieure est composée d'alternances de quartzites et de gneiss.

La continuité entre ces deux termes est certaine dans le Nord de la région qui nous est connue, où affleurent les formations les plus anciennes. Au Sud et à l'Est, les quartzites s'individualisent plus fortement et la transition de l'un à l'autre est plus brutale : les conglomérats, plus abondants, peuvent y indiquer des mouvements plus marqués, sans qu'apparaisse de discordance angulaire visible. Il est possible, mais ce n'est qu'une hypothèse difficilement vérifiable, que dans cette zone le

niveau quartzitique visible corresponde à toute la partie supérieure du complexe de Caicó.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est encore difficile de définir de façon précise la place qu'occupe la série Ceará dans l'ensemble antécambrien du Nord-Est brésilien. La reconstitution de la stratigraphie et de la structure régionale ont permis de lui attribuer des formations qui jusqu'ici étaient supposées appartenir au « socle » indifférencié, et aussi de montrer que la granitisation l'atteint profondément. Il reste à retrouver le « socle » plus ancien, si toutefois il existe réellement dans cette région.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) R. Crandall, *Insp. Obras contra Seccas*, Publ. n° 4, série I, Rio de Janeiro, 1910.

(2) P. A. M. Almeida Rolff, *Bol. Div. Fom. Prod. min.*, n° 73, Rio de Janeiro, 1945.

(*Faculté des Sciences de Paris, Géologie appliquée,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte d'une série intermédiaire entre les Madonies et les Sicani (Sicile).* Note (*) de M. **Paul Broquet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les séries stratigraphiques des Madonies occidentales et des Sicani ont des points communs au Trias ; elles sont ensuite différentes, du Jurassique à l'Oligo-Miocène. L'auteur traite ici de la découverte dans la région de Cammarata (Sicani) d'une série stratigraphique intermédiaire présentant un Crétacé du type Madonies occidentales et un Tertiaire du type Sicani.

1. *Stratigraphie sommaire des Madonies occidentales et des Sicani.* — Dans les Madonies occidentales, la série stratigraphique débute par le Trias supérieur ([1]), il s'agit de calcaires à silex blancs à brunâtres dont l'épaisseur atteint 500 m. Dans les Sicani, le Trias supérieur présente un faciès semblable : calcaires, parfois dolomitiques, clairs, généralement en petits bancs, à silex en lits ou en nodules, sous une épaisseur de 320 m au mont Cammarata.

Dans les Madonies occidentales, le passage Trias-Lias inférieur serait marqué par environ 200 m de dolomies massives, cristallines, blanches ou jaunâtres, parfois vacuolaires avec intercalations de calcaires dolomitiques gris ou blanchâtres. La série du Lias supérieur-Dogger-Malm-Crétacé est représentée par une alternance de calcaires détritiques, d'argiles, indurées siliceuses, versicolores ou brunes et de radiolarites comportant à certains niveaux des basaltes et des tufs interstratifiés. Cette série épaisse de 300 m est appelée « formation Crisanti » ([2]). Elle se limiterait au Crétacé moyen pour P. Schmidt di Friedberg ([2]) et atteindrait certainement le Crétacé supérieur selon L. Ogniben ([3]). Des résultats stratigraphiques, toutefois incomplets, nous portent à penser que la partie supérieure de la série est cénomanienne.

Dans les Sicani, l'étude stratigraphique est actuellement en cours sur les feuilles au 1/25 000 de Cammarata-San-Stefano Quisquina-Lercara Friddi-Filaga. Brièvement, disons que le Lias inférieur (?), reposant sur le Trias supérieur, est représenté par un faciès de calcaires oolithiques, pseudoolithiques, graveleux. Sur ce Lias calcaire ou sur le Trias reposent transgressivement des marnes rouges à Ostracodes du Lias moyen à supérieur ([4]), lesquelles sont suivies de calcaires silicifiés blancs et rouges et de marnes vertes et rouges à *Aptychus* du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur ([5]). Le Dogger n'a jusqu'ici pas été caractérisé; toutefois, il semble y avoir continuité entre le Lias et le Jurassique supérieur. Le Crétacé supérieur reposant en discontinuité sur le Crétacé inférieur est représenté par un faciès de calcaires et calcaires marneux rouges ([6]).

Dans les Madonies occidentales, l'Éocène correspond à la « calcschisteuse de Caltavuturo » ([3]), encore appelée « formation de Caltavuturo » ([2]).

Il s'agit d'un faciès très caractéristique de calcaires bréchiques gris, parfois rougeâtres alternant avec des marnes ou des argiles lie-de-vin ou rouge brique et vertes ([7]). L'Oligocène est représenté par des argiles brunes ou tabac, parfois calcaires, à Algues, avec niveaux discontinus de calcaires détritiques foncés à Lépidocyclines d'âge Stampien-Aquitanien. Il s'agit de la partie inférieure du Flysch numidien.

Dans les Sicani, l'Éocène est caractérisé par des marnes et calcaires marneux rouges à la base (zone de passage : Crétacé supérieur-Paléocène), puis par des marnes blanches et calcaires marneux blancs en alternance. L'Oligocène est représenté par des microbrèches à Lépidocyclines, des marnes et calcaires marneux blancs ([8]), puis des marnes grises passant à des grès glauconieux du Miocène. Il faut noter dans cette série de nombreux remaniements de faune qui peuvent parfois induire en erreur.

Cette description stratigraphique sommaire montre qu'à partir du Lias, les Madonies occidentales et les Sicani présentent deux séries bien individualisées, à faciès différents.

2. *Stratigraphie de la série de la Montagnola.* — Sur la bordure orientale des Sicani, environ 2 km à l'Est des villages des San Giovanni Gemini et Cammarata (Sicani) (Feuille au 1/25 000-267-IV-Nord-Est), au lieu-dit la Montagnola, et dans les Contrades San Crispina et Puzzillo, existent quelques lambeaux d'une série stratigraphique particulièrement intéressante, présentant un Crétacé du type « formation Crisanti » des Madonies occidentales et un Tertiaire (Éocène-Oligocène) du type Sicani. De bas en haut, on rencontre des alternances régulières d'argiles indurées grises et de niveaux microgréseux, gris clair à traces noirâtres en cassure et rouilles en patine. L'épaisseur moyenne des strates est de 5 cm et la puissance totale supérieure à 50 m. Cette série passe à des calcaires détritiques, microbréchiques (brèches intraformationnelles), de teinte claire, avec quelques intercalations de marnes gris verdâtre à la base. On rencontre également des interstrates de brèches très particulières à éléments basaltiques et calcaires avec des Orbitolines remaniées. L'épaisseur de la série calcaire, mesurée à la Montagnola (coord. U. T. M.-U. B. 824656), est de 58 m. Cette série d'âge crétacé ([9]) correspond très probablement à la partie supérieure de la « formation Crisanti » qui à Sclafani Bagni (Madonies occidentales) présente un faciès très voisin de la série précédemment décrite.

Il existe une discontinuité entre le Crétacé et le Tertiaire qui est représenté, de bas en haut, par un Éocène composé de calcaires de teinte claire, durs, à cassure esquilleuse, d'âge paléocène ([9]), puis de marnes blanchâtres à gris clair avec intercalations de calcaires marneux blancs, de calcaires détritiques, puis d'un Oligocène formé de bancs de calcaires détritiques, microbréchiques, à Lépidocyclines, épais de plusieurs décimètres avec

intercalations de marnes gris clair à Lépidocyclines. Ce Tertiaire a un faciès caractéristique des Sicani.

Les affleurements précédemment décrits, d'extension très limitée, se composent d'un premier bloc à peu près quadrangulaire ayant 1 km d'Est en Ouest et 500 m du Nord au Sud, affleurant à la Contrada Crispina et d'un second bloc dénommé la Montagnola ayant environ 500 m d'Est en Ouest et 1 km du Nord au Sud, situé à une centaine de mètres au Sud-Est de la Contrada Crispina et prolongé vers le Sud-Ouest par les affleurements de la Contrada Puzzillo. Ces blocs ont une structure anticlinale d'axe Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest et surplombent les marnes grises du Miocène supérieur des Sicani. Nous les interpréterons comme des klippes sédimentaires, mises en place dans le bassin de sédimentation des marnes du Miocène supérieur des Sicani. Leur déplacement, dont le sens est environ Sud ou Sud-Ouest, est limité, puisque compris entre deux chaînes actuellement distantes de 25 km environ : au Nord, les Madonies occidentales considérées comme autochtones [(2), (3)] et, au Sud, les Sicani, allochtones (10), mais dont le charriage vers le Sud est très réduit ; c'est du moins ce que permet de penser l'étude en cours de la partie orientale de la chaîne.

Conclusions. — La série stratigraphique de la Montagnola, des Contradas Crispina et Puzzillo, présente un Secondaire à faciès de type Madonies occidentales et un Tertiaire de type Sicani. Ces caractéristiques en font une série intermédiaire entre les deux chaînes. Paléogéographiquement, le fait est important, puisqu'il permet d'établir une liaison entre les domaines des Madonies et des Sicani. Cette série aurait quitté sa patrie d'origine et subi vers le Sud ou le Sud-Ouest un déplacement probablement réduit, mais dont il est encore difficile d'estimer l'amplitude exacte.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) G. Gemmellaro, *Atti. R. Acc. Lincei*, (3), 12, Roma, 1882.

(2) P. Schmidt di Friedberg, G. Barbieri et G. Giannini, *Boll. Serv. géol. Ital.*, 81, 1960, p. 74-107.

(3) L. Ogniben, *Riv. Min. Sicil.*, 2, nos 64-65, 1960, p. 183-212.

(4) La microfaune de ces séries a été étudiée par M. J. Sigal.

(5) Les déterminations sont dues à M. M. Durand-Delga.

(6) G. Mascle, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 169-170.

(7) P. Broquet et G. Duée, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1962, p. 444-448.

(8) G. Ruggieri, *Riv. Min. Sicil.*, 10, nos 58-59, 1959, p. 189-195.

(9) S. Motta, *Boll. Serv. géol. Ital.*, 79, 1957, p. 439-450.

(10) G. Castany, *Ann. Min. géol. Tunisie*, no 16, 1956, 101 pages.

(*Laboratoire de Géologie appliquée*
de la Faculté des Sciences de Lille, 23, *rue Gosselet.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *L'alluvion de* 8-10 m *de la Seine, à Bonneuil, près du confluent Seine-Marne.* Note (*) de Mlle **Olga Bratkiw**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude sédimentologique et cryopédologique des alluvions rissiennes, près du confluent Seine-Marne, montre que ces alluvions, déposées sous un climat périglaciaire, sont cependant dues à des apports longitudinaux et non à des coulées de solifluxions venues des versants, et remet en question l'interprétation admise pour la gravière de Chelles, station éponyme du Chelléen.

Une gravière activement exploitée près de Bonneuil, en Seine-et-Marne, en réalité située sur le territoire de la commune de Limeil-Brévannes, entame sur 5 à 6 m, au voisinage du confluent Seine-Marne, les alluvions de la terrasse de 8-10 m au-dessus de la Seine (terrasse de 12-15 m de E. Chaput) (1). Elle a déjà attiré l'attention par les beaux phénomènes périglaciaires qui y sont inscrits et qui ont pu être observés par divers géologues sous la conduite de M. A. Cailleux. En outre, un intérêt tout particulier est conféré à ses alluvions par leur parallélisme chronologique avec celles de la localité voisine de Chelles, dans la vallée de la Marne, station éponyme de l'industrie chelléenne.

Il convient d'abord de noter que les sables et graviers de Bonneuil sont un pur apport de la Seine, ainsi que le démontrent, selon les critères donnés par G. F. Dollfuss (2), E. Chaput (1), A. Cailleux (3), la présence de galets granitiques du Morvan, l'abondance des silex, la faible proportion des galets calcaires.

L'âge rissien de ces alluvions est indiqué par la constitution de la faune recueillie en divers points, dans la terrasse de 12 m de la Seine, notamment sur le territoire de Paris (Grenelle), comprenant un niveau à *Elephas primigenius* et *Rhinoceros tichorhinus*, superposé à un niveau à *Elephas antiquus* et *Rhinoceros mercki* (2). Cet âge est corroboré par l'existence, au sommet des graviers de Bonneuil, d'un paléosol de couleur brun rouge, et par l'état d'altération des granites, dont l'arénisation est assez accusée. Ces caractères excluent l'appartenance au Mindel, dont le paléosol est rouge, et au Würm, dont les granites sont peu ou non altérés (4). F. Bourdier (5) rapporte aussi au Riss, du moins partiellement, les graviers des parties encore entamées par les ballastières de Chelles, aujourd'hui inexploitées et en très mauvais état.

La sédimentologie des alluvions de Bonneuil apporte une série d'indications sur leur mode de dépôt. L'étude statistique de la forme des galets, à dissymétrie accentuée et émoussé très faible, révèle des processus cryoclastiques. De nombreuses traces d'éclatement confirment cette interprétation. Il apparaît donc que ces cailloutis sont contemporains d'un climat périglaciaire.

Cependant leur origine n'est pas à rechercher dans des coulées de solifluxions, ainsi que l'a admis H. Breuil [6] pour la terrasse de 10 m de Chelles. Les grains de quartz des sables enrobant les galets contiennent, en forte prédominance, des grains ronds ou subarrondis, mats ou non mats, qui ne sont pas de type fluviatile, mais sont manifestement des sables tertiaires remaniés (*fig.* 1, A). Les minéraux lourds contenus dans ces sables [7]

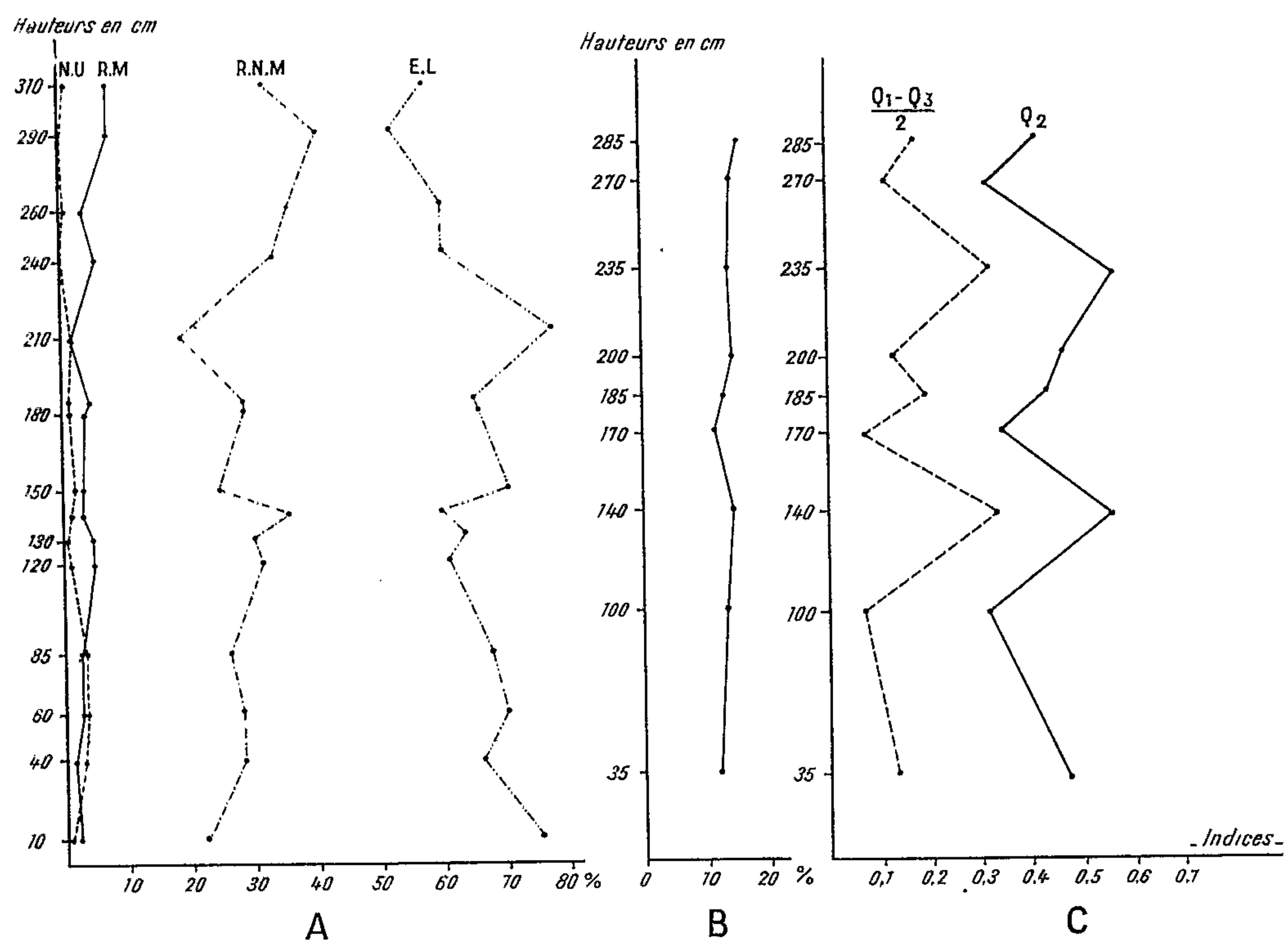


Fig. 1. — Variation, de la base au sommet, dans les sables associés aux galets de la terrasse de 10 m de Bonneuil : A, du pourcentage des divers types de grains de quartz, de diamètre compris entre 0,4 et 0,5 mm (NU, non usés; RM, ronds mats; RNM, ronds non totalement mats; EL, émoussés luisants); B, du pourcentage en carbonates; C, de la grossièreté (Q_2) et de la quartile déviation ($Q_1 — Q_3$)/2.

corroborent cette interprétation (*fig.* 2), mettant en lumière la parenté des sables accompagnant les galets à Bonneuil avec les sables stampiens du bassin de Paris [8]. Quelques minéraux lourds du cortège du granite s'y ajoutant, tout cet ensemble atteste l'origine lointaine des alluvions de Bonneuil.

L'homogénéité des dépôts sur toute la hauteur de la terrasse s'oppose également à l'hypothèse de mise en place par des solifluxions successives d'âges divers. Cette homogénéité se manifeste dans tous les plans : granulométrie et morphométrie des galets, granulométrie des sables (*fig.* 1, C), morphoscopie des grains de quartz (*fig.* 1, A), calcimétrie (*fig.* 1, B), minéraux lourds (*fig.* 2). On ne peut donc envisager pour ces alluvions

d'autre origine que celle d'apports longitudinaux, qui ont d'ailleurs peu varié dans leur constitution, au cours d'une même phase froide.

Enfin, l'étude des traces laissées par le climat périglaciaire dans les sédiments, poursuivie durant une année grâce à l'avancement rapide du front de l'exploitation, montre qu'elles sont nombreuses et de plusieurs

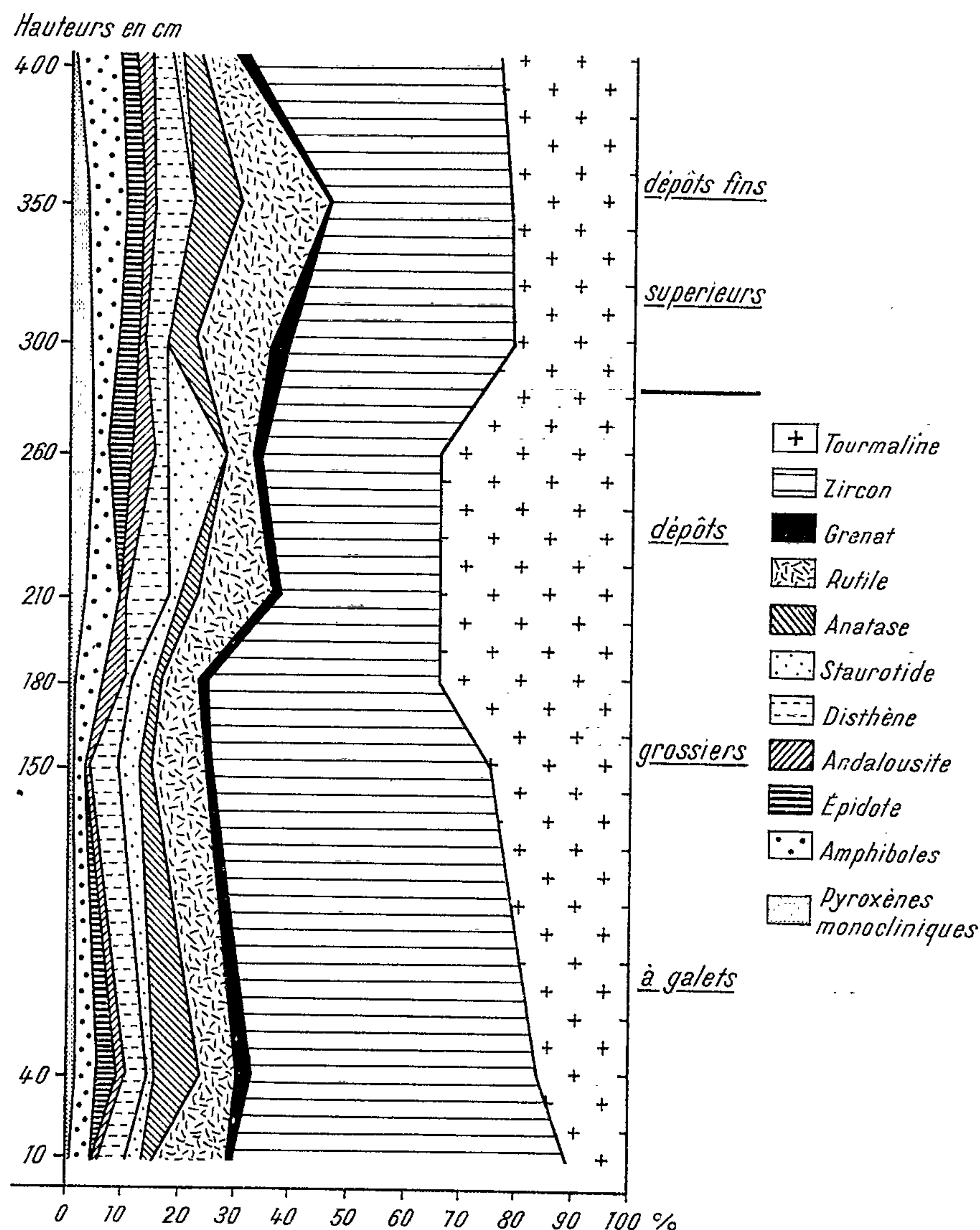


Fig. 2. — Variation des pourcentages des minéraux lourds, de la base au sommet de la terrasse de 10 m de Bonneuil.

ordres. On peut distinguer : 1° des plications, injections, involutions, dont il est très important de noter qu'elles affectent la totalité des couches de bas en haut; 2° des fentes en coin qui sont syngénétiques, s'observant à divers niveaux, les plus nombreuses s'étant produites à la fin de la sédimentation fluviatile; 3° des pingos ([9]) fossiles, situés au sommet de

la terrasse; 4° des blocs de très grande taille, interstratifiés à divers niveaux. Ainsi les graviers de Bonneuil sont remaniés par la cryoturbation, mais non soliflués en coulées superposées. La solifluxion est postérieure à la mise en place des sédiments, comme le marque l'allure des plications, qui affectent toute la hauteur visible des alluvions graveleuses. Quant aux poches de solifluxion, elles sont inscrites au sommet des couches et sont postérieures au limon d'inondation qui couronne les graviers; dans certaines d'entre elles sont conservés de vrais limons lœssiques, d'âge probablement würmien.

L'ensemble des faits relatifs à l'alluvion fluviatile de Bonneuil est en désaccord avec l'interprétation qu'avait donnée H. Breuil (6) pour la terrasse de la Marne à Chelles, à une époque où les modalités des déformations liées au froid étaient encore insuffisamment connues et ne pouvaient donner lieu à des analyses précises. La sédimentologie et la cryopédologie remettent donc aujourd'hui en question l'interprétation de la station éponyme du Chelléen, qu'on ne peut malheureusement plus étudier sur une bonne coupe comparable à celle de l'exploitation de Bonneuil.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) E. Chaput, *Bull. Carte géol. Fr.*, 28, n° 153, 1923, p. 281-420.

(2) G. F. Dollfuss, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 6, 1877-1878, p. 318-341.

(3) *In* A. Cailleux et J. Tricart, *Initiation à l'étude des sables et des galets*, Centre Docum. Univers, I, 1959, p. 5.

(4) H. Alimen, *Le Quaternaire des Pyrénées de la Bigorre* (*Mém. Carte géol. Fr.*, 1964, p. 209 à 212).

(5) F. Bourdier, *Lexique stratigraphique international*, I, Europe, fasc. 4 *b*, 1957, p. 22-23.

(6) H. Breuil, *Le gisement de Chelles, ses phénomènes, ses industries* (*Sonderdruck aus Quartärs*, Bd. 2, 1939, 21 pages, 8 figures, 8 planches).

(7) Ces minéraux lourds ont été étudiés sur notre demande par Mme Dubois-Page au laboratoire de Géologie du Quaternaire du C. N. R. S. à Bellevue.

(8) H. Alimen et A. Vatan, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 7, 1937, p. 141-162.

(9) A. Cailleux, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1912.

(*Laboratoire de Géologie du Quaternaire, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

HYDROLOGIE. — *La phase de la composante annuelle de l'écoulement fluvial en France.* Note (*) de M. **Vladimir Frolow**, présentée par M. Jean Orcel.

Mise en évidence de la relation entre la mise en place dans le temps de la principale partie de la variation saisonnière de l'écoulement et le modelé du pays.

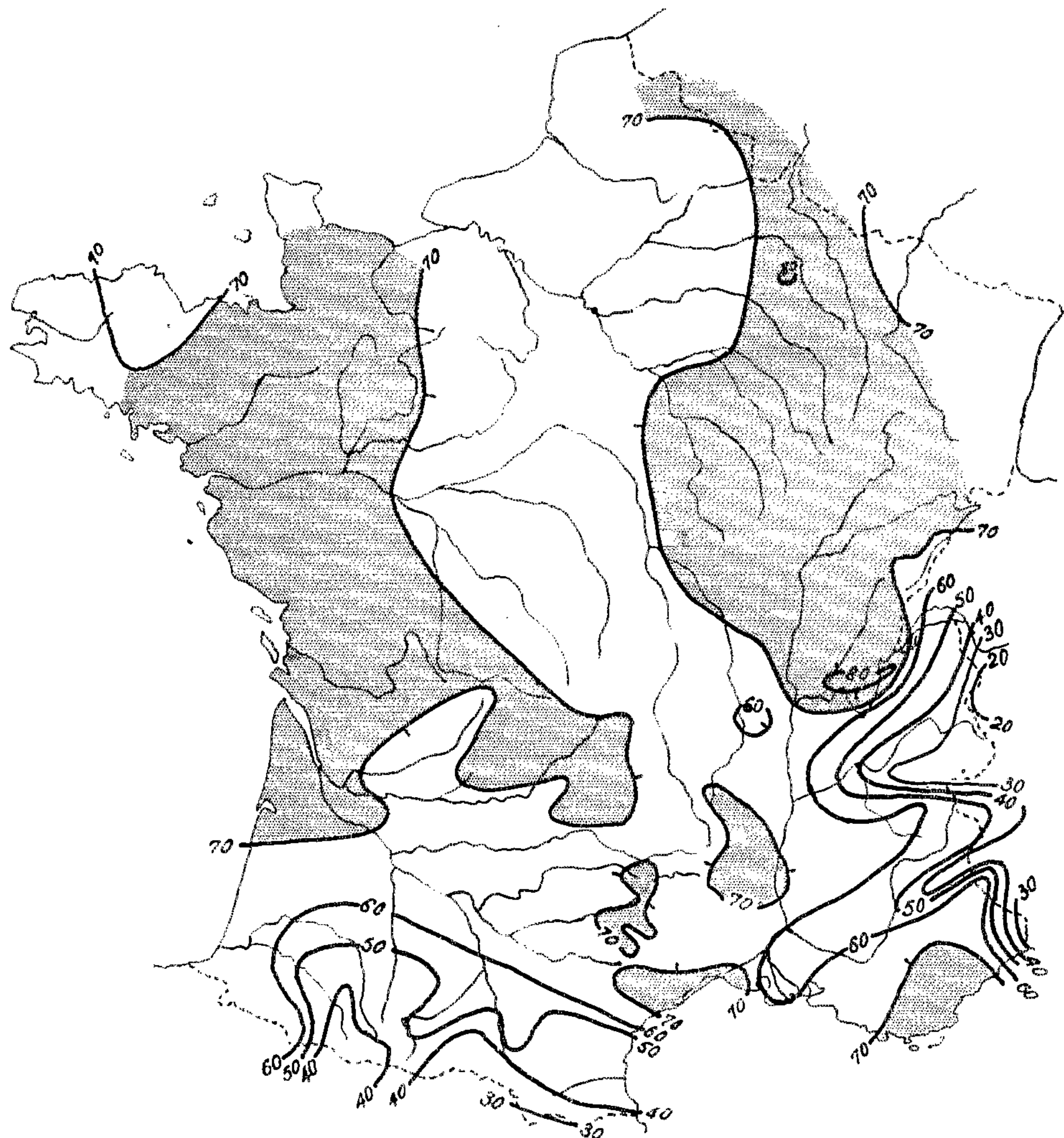
Les données utilisées dans la Note suivante proviennent de la publication de la Direction du Gaz et de l'Électricité : « Stations de jaugeage exploitées par les circonscriptions électriques » (Paris, 1962). La phase de la composante annuelle de l'écoulement est calculée par la méthode de I. A. Iakovlev (1). Les valeurs obtenues sont apportées au mois de juillet et exprimées en fractions de l'année. Leur report sur une carte permet de préciser la relation entre la mise en place dans le temps de la composante annuelle de l'écoulement et la morphologie du terrain. On distingue ainsi les dispositions principales suivantes :

1. La répartition de la phase de la composante envisagée est caractérisée globalement en France par une différence de régime nette entre les hautes montagnes (Alpes, Pyrénées), où la phase varie en juillet entre 30 et 60/100e de l'année (la composante annuelle commence une décroissance) et les territoires de faible et moyenne altitude, où la phase varie de 60 à 80/100e de l'année (la composante est donc proche du minimum), avec des valeurs moindres sur le Morvan et les Cévennes (avec l'Aigoual). Le mont Ventoux reste en dehors du réseau des stations hydrométriques, on doit le supposer dans le même cas. Notons que les différences dans la valeur de la phase atteignent entre les stations voisines 18/100e de l'année dans les montagnes et dépassent 20/100e dans les plaines, ce qui souligne l'effet du modelé local.

2. En règle générale les territoires de faible altitude sont associés à une phase de la composante annuelle de l'écoulement qui décroît à partir des côtes. Les valeurs de la phase les plus fortes sont associées aux côtes méditerranéennes orientées Sud-Ouest - Nord-Est, sauf sur la côte du Roussillon, où prédomine le régime pyrénéen de décroissance de phase avec l'altitude du relief voisin.

3. Le gradient de la surface représentant la répartition géographique de la phase est très doux à partir du rivage Atlantique. La pente de cette surface est dirigée vers l'intérieur jusqu'à une ligne allant du confluent de l'Isère, par les sources du Cher et remontant ensuite le méridien de Paris. A l'Est de cette ligne il y a une reprise de la valeur de la phase jusqu'à une crête associée au sillon rhodanien et continuant par la Meuse. La décroissance de la phase qui lui succède est lente jusqu'aux Alpes, où elle s'accentue. Les chaînes du Rhin semblent l'accentuer aussi, mais il n'y a que très peu de stations pour pouvoir l'affirmer.

4. Dans les Alpes les grands massifs séparés par la dépression de la Durance sont nettement associés à une forte avance vers l'Ouest des faibles valeurs de phase. La même observation doit être signalée pour les Pyrénées autour du pic d'Aneto, d'où partent en éventail les cours d'eau du réseau de la Garonne, ainsi qu'autour du Val d'Andorre.



Les dispositions décrites s'expliquent par le fait que la mise en place dans le temps de la composante annuelle de l'écoulement dépend partout en France de la température. Aux altitudes élevées, c'est par la fonte des neiges; aux altitudes faibles, par l'évapotranspiration. Ces deux formes d'action conduisent à un déphasage allant jusqu'à l'opposition de phase constatée aux différentes régions du territoire.

5. Sur l'ensemble du réseau hydrographique français la phase de la composante annuelle de l'écoulement décroît vers l'aval beaucoup plus vite que si sa répartition dépendait de la seule vitesse d'écoulement à ciel ouvert. Les différences de phase sont supérieures d'une dizaine de

fois aux facteurs liés à cette vitesse. Elles sont donc caractéristiques de la *réponse du bassin versant* aux facteurs météorologiques. On note en particulier qu'il y a des sections où l'influence du bassin versant prévaut sur l'apport du cours amont, en sorte que la phase reste presque invariable sur de longs parcours, comme pour la Loire entre le bec d'Allier et Gien, pour tout le cours du Lot, pour la Moselle française. Pour l'Isère, en rapport visible avec les affluents des différents versants, il y a alternance du sens de la variation de la phase. Ces dernières dispositions se préciseront si le réseau hydrométrique devient plus dense.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) K. P. Iakovlev, *Élaboration mathématique des résultats de mesures*, Moscou, 1954 (en russe).

(63, *rue Claude Bernard, Paris*, 5e.)

ALGOLOGIE. — *La mitose calliblépharidienne de certaines Rhodophycées.* Note (*) de M. **Francis Magne**, présentée par M. Roger Heim.

Description d'une forme particulière de caryocinèse rencontrée chez quelques Cryptonémiales et Gigartinales et caractérisée par une élongation de la vésicule nucléaire au cours de la prophase.

L'étude caryologique de certaines Rhodophycées appartenant à l'ordre des Cryptonémiales et à celui des Gigartinales a montré que, chez plusieurs espèces de familles et de genres divers, la mitose diffère du cas habituel.

Chez ces espèces, en effet, la vésicule nucléaire en prophase ne demeure pas sphérique, mais au contraire s'étire et prend la forme d'un fuseau plus ou moins allongé. Très fréquemment, les extrémités de ce dernier se garnissent d'un granule sidérophile. La genèse des chromosomes se déroule de la façon habituelle et, en métaphase, ceux-ci se rassemblent en une plaque occupant la région équatoriale de cette cavité nucléaire fusiforme; l'axe de celle-ci devient donc l'axe du fuseau achromatique. La fin de la mitose est sans caractère spécial.

Pour cette prophase particulière, et pour la mitose qu'elle caractérise, je propose les termes de *prophase calliblépharidienne* et de *mitose calliblépharidienne*; ce phénomène a jusqu'à présent, en effet, été étudié surtout chez les espèces du genre *Calliblepharis*, où ses caractéristiques sont particulièrement évidentes.

La nature exacte des granules polaires reste encore à préciser. On pourrait songer à des centrosomes, responsables de l'étirement prophasique; mais cette hypothèse, séduisante au premier abord, a contre elle de nombreux arguments : inconstance de ces granules dans la même espèce ou même à l'une des extrémités d'un même fuseau, importance volumétrique variable selon l'état d'avancement de la prophase et aussi selon l'intensité de l'activité cytoplasmique au voisinage, inconstance de leur forme qui peut se dédoubler, etc., si bien qu'elle doit être rejetée, au moins en l'absence d'informations supplémentaires. Il semble plutôt qu'on soit en présence de substances rejetées par le noyau, substances qu'on retrouve d'ailleurs fréquemment, à l'état amorphe, sur les pôles (tronqués) du fuseau métaphasique.

Des divisions nucléaires avec prophase en fuseau ont été signalées depuis longtemps chez certaines Plasmodiophorales; toutefois, comme en général chez celles-ci l'élongation prophasique s'accompagne de la présence de centrosomes véritables, selon certains auteurs tout au moins,

il n'est pas sûr qu'elle soit de même nature que celle qui caractérise la mitose calliblépharidienne.

Chez les Rhodophycées, la mitose calliblépharidienne a été jusqu'à présent observée chez trois genres de Cryptonémiales et sept genres de

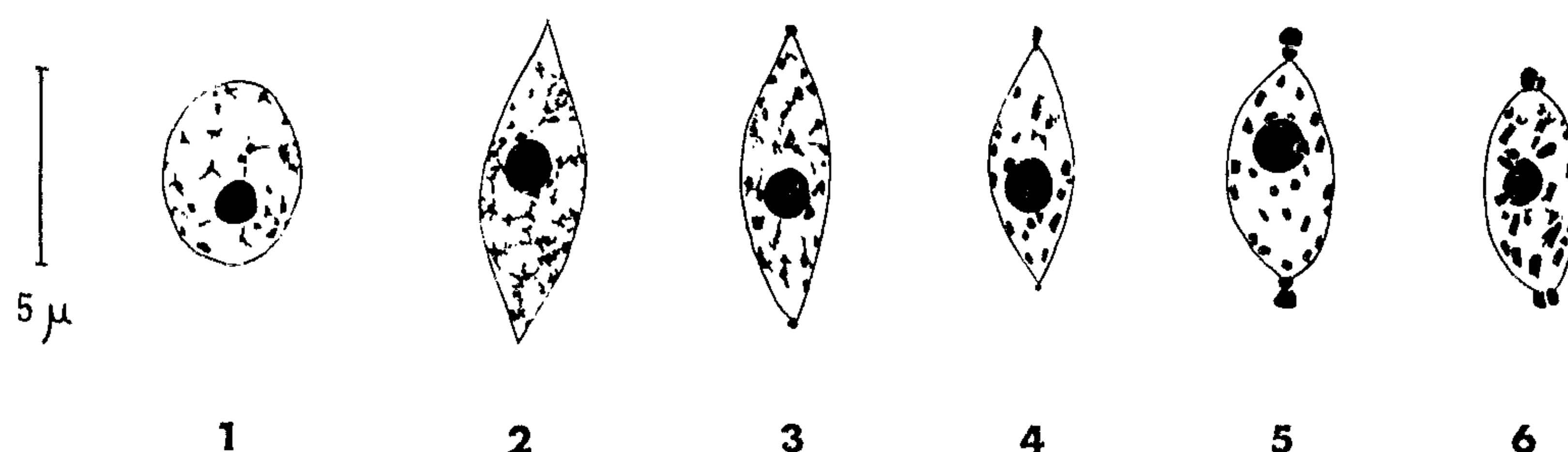


Fig. 1 à 6.

Division nucléaire chez *Calliblepharis lanceolata* (Stackh.) Batt. (coloration par l'hématoxyline). 1, noyau végétatif au repos; 2, début de prophase, sans apparition de granules polaires; 3, début de prophase, avec granules polaires; 4, prophase à granules polaires inégalement développés; 5 et 6, prophases avancées à granules polaires dédoublés.

Gigartinales. Sa constance en fait un caractère susceptible d'être utilisé pour la définition de l'espèce et du genre; peut-être aussi trouvera-t-on là un des fils directeurs permettant une meilleure compréhension systématique du grand ensemble hétérogène des Gigartinales et Cryptonémiales.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

*(Laboratoire de Biologie végétale marine
de la Faculté des Sciences de Paris,
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)*

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles remarques sur le comportement du nucléole végétal à l'imprégnation argentique.* Note (*) de M. **Démètre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et **Marguerite Constantinesco**, présentée par M. René Souèges.

L'étude du comportement du nucléole des méristèmes radiculaires d'*Allium Cepa* L. et *Vicia Faba* L. à l'imprégnation argentique en fonction du pH du fixateur montre que le matériel nucléolaire argentophile se laisse facilement imprégner aux pH compris entre 1,5 et 7,5. Parallèlement à l'imprégnation de ce matériel à partir du pH 5-5,5, il se produit aussi l'imprégnation argentique de la chromatine. Le matériel nucléolaire argentophile est de nature ribonucléique.

L'analyse des travaux récents concernant l'étude de la structure du nucléole de diverses espèces végétales prouve que la composition chimique et le pH du fixateur utilisé, ainsi que la température à laquelle on a effectué la fixation, ont varié, presque, d'un chercheur à l'autre. Ces constatations nous ont suggéré l'idée que les conditions expérimentales différentes des cytologistes, pourraient être quelques-unes des causes responsables de la diversité structurale attribuée ces dernières 15 années, au nucléole. Afin de vérifier si cette supposition était vraie, nous avons poursuivi, à l'aide de notre procédé d'imprégnation argentique décrit dans la Note précédente (1), le comportement du nucléole végétal en fonction des facteurs mentionnés ci-dessus.

Dans le présent travail nous avons étudié l'action exercée par le pH du fixateur sur le matériel argentophile du nucléole et sur la chromatine des méristèmes radiculaires d'*Allium Cepa* L. et de *Vicia Faba L.*

Technique. — Dans ce but nous avons utilisé le fixateur indiqué dans la Note précédente et qui nous a fourni les meilleurs résultats; sa formule est la suivante :

Alcool à 96°	60 ml
Éther	5 »
Formol à 40 %	5 »
Eau distillée	30 »
Nitrate d'uranyle	1 g
» de cobalt	1 g

Le pH de ce fixateur peut varier dans les limites de 3 à 3,2.

A l'aide d'une solution de HNO_3 à 10 % et d'une solution de NaOH à 10 %, nous avons ajusté ce fixateur aux pH désirés, en réalisant ainsi une série de liquides dont le pH était compris entre 1,5 et 6,8. Pour ajuster le fixateur à pH 7,5 nous avons utilisé le tampon véronal sodique. Il faut souligner que les ions d'uranyle commencent à précipiter à partir du pH 4-4,5 et ceux de cobalt à partir de pH 5,5-6, mais ces derniers ions ne sont totalement précipités, même au pH 7,5. Dès que les fixateurs présentaient des précipités, ils ont été filtrés avant l'emploi. Les opérations

de fixation, d'imprégnation et de régression sont celles qui ont été indiquées antérieurement.

Résultats. — *a.* Dans les méristèmes radiculaires de fève et d'oignon fixés à un pH inférieur à 2, on n'observe le nucléole que dans les noyaux au repos et il contient un matériel argentophile à l'état granulaire, les granulations métalliques étant très petites. Mentionnons aussi qu'on ne peut distinguer dans ces méristèmes presque aucune phase de la mitose, parce que les chromosomes ne se laissent pas imprégner par l'argent à ce pH.

b. A l'examen microscopique des pointes radiculaires de ces deux espèces, fixées à pH compris entre 2 et 5,5 on distingue à côté des noyaux au repos et à l'interphase, la présence de nombreuses figures caryocinétiques. Les images mitotiques deviennent d'autant plus visibles que le pH du fixateur augmente. Les nucléoles des noyaux au repos et à l'interphase contiennent de nombreuses granulations argentophiles de dimensions un peu plus grandes que les précédentes (*fig.* 1, *a*). Souvent on observe dans les nucléoles la présence d'une ou de deux granulations plus volumineuses, compactes ou vacuolisées entourées par de petites granulations.

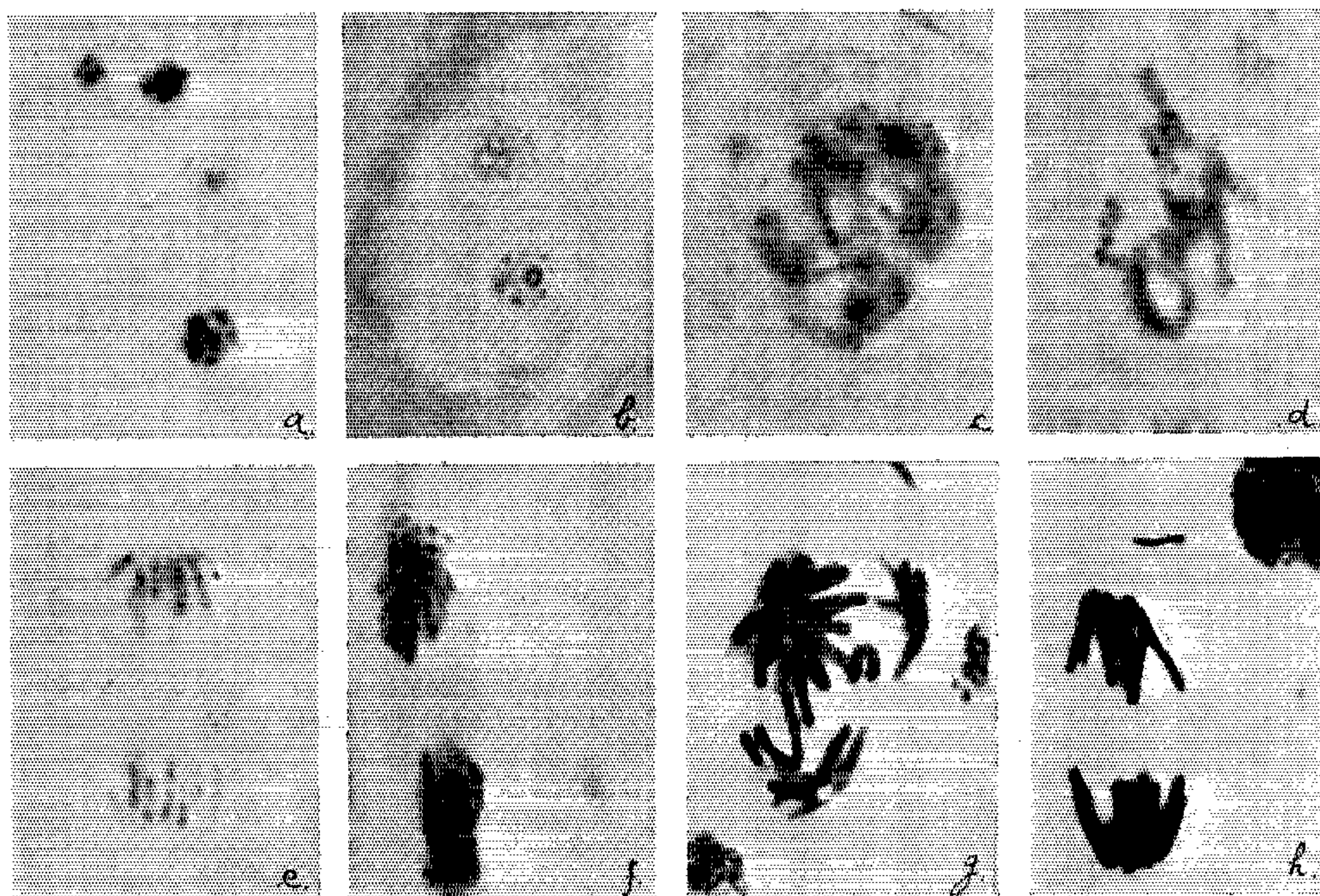


Fig. 1. — Microphotographies des images nucléolaires et mitotiques observées dans les racines de fève et d'oignon. *a*, fève (pH 3,5; imprégnation); *b*, oignon (pH 3,2; coloration à l'azur B); *c-f*, fève (pH 4,5; imprégnation); *g*, oignon soumis à un traitement de 4 h par une solution de colchicine à 0,01 % (pH 6,5; imprégnation); *h*, fève (pH 6,5; imprégnation).

La disparition du nucléole pendant la prophase est accompagnée de l'apparition de petites granulations argentophiles le long des chromosomes (*fig.* 1, *c*). La présence de ces granulations à la surface des chromosomes s'observe aussi en métaphase et en anaphase (*fig.* 1, *d* et *e*). En télophase, comme nous l'avons d'ailleurs déjà souligné dans la Note précédente, le nombre des granulations argentophiles croît de même que leur taille (*fig.* 1, *f*).

c. Dans les méristèmes radiculaires de fève et d'oignon fixées à des pH supérieurs à 5,5, on remarque, à l'examen microscopique, qu'il se produit parallèlement à l'imprégnation argentique du matériel nucléolaire aussi l'imprégnation de la chromatine. De même, on constate que l'imprégnation métallique des chromosomes s'intensifie avec l'augmentation de pH. A mesure que l'imprégnation des chromosomes s'accentue, on distingue de plus en plus difficilement à leur surface les granulations argentophiles. Notons qu'aux pH 6,5 à 7,5 les chromosomes sont colorés en noir par le métal réduit et les images des noyaux à l'interphase et en division sont identiques à celles obtenues par l'hématoxyline ferrique ou même par la méthode de Feulgen (*fig.* 1, *g* et *h*). Notons enfin qu'à pH 6,5 à 7,5, il est difficile de distinguer l'état granulaire des nucléoles à l'interphase et en préprophase, parce que souvent les dimensions de ces granulations sont plus petites que le pouvoir résolutif du microscope optique.

Il ressort de ces expériences que le matériel nucléolaire argentophile, ainsi que les granulations argentophiles observées à la surface des chromosomes se laissent facilement imprégner, même aux pH fortement acides, tandis que la chromatine ne s'imprègne évidemment qu'à partir d'un pH supérieur à 5,5.

Comme la chromatine est constituée presque exclusivement par l'acide désoxyribonucléique et comme le nucléole se caractérise par une teneur exceptionnellement élevée en acide ribonucléique, nous nous sommes demandés si ce RNA n'est pas en réalité le matériel argentophile du nucléole. Pour élucider ce problème, sur des coupes de racines d'oignon fixées dans le fixateur indiqué ci-dessus et sans être soumises aux opérations d'imprégnation argentiques, nous avons essayé la coloration au vert de méthyle-pyronine ([2]) et la coloration à l'azur B ([3]).

Ces réactions cytochimiques ont révélé la présence dans le nucléole, du RNA à l'état granulaire. Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide de la coloration à l'azur; précisons que cette réaction fournit de belles images microscopiques si l'on passe les préparations de l'alcool isobutylique dans de l'alcool à 96° en procédant rapidement à leur déshydratation, éclaircissement et montage au baume.

Enfin nous recommandons que l'examen microscopique ne commence pas avant que les préparations montées aient séjourné au moins 48 h à l'étuve à la température de 55-60°C.

Comme le montre la microphotographie de la figure 1, *b* l'image de nucléole coloré à l'azur B est identique à l'image obtenue par notre méthode d'imprégnation argentique.

L'examen attentif des coupes colorées par ces méthodes cytochimiques nous révèle bien souvent la présence des granulations du RNA le long des chromosomes, mais pas avec tant de précisions que notre procédé.

Il ressort ainsi de ces essais que les granulations argentophiles qu'on trouve dans le nucléole ainsi qu'à la surface des chromosomes pendant la mitose des cellules des racines de fève et d'oignon, sont de nature ribonucléique. De même, nos résultats confirment l'hypothèse émise par certains savants sur la nature ribonucléique du nucléolonema [(4), (5), (6)].

Nos recherches continuent.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 857.

(2) L. Lison, *Histochimie et Cytochimie animales. Principes et méthodes*, Gauthier-Villars, Paris, 1953, p. 281.

(3) H. M. Flax et M. Himes, *Physiol. Zool.*, 25, 1952, p. 297.

(4) E. Vannini, *Boll. Zool.*, 21, 1954, p. 649.

(5) W. Bernhard, A. Bauer, A. Gropp, F. Haguenau et Ch. Oberling, *Exper. Cell. Res.*, 9, 1955, p. 88.

(6) F. Fabbri, *Caryologia*, 13, 1960, p. 297.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques, rue Av. Sănălescu*, 48, *Bucarest, Roumanie.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude cytotaxinomique des* Potentilla *L. du groupe* Vernæ *Th. Wolf.* Note de M. **Marcel Guinochet**, présentée par M. Roger Heim.

Bien que les *Potentilla* L. du groupe *Vernæ* Th. Wolf aient déjà fait l'objet d'un nombre respectable d'études cytotaxinomiques ([1]), jamais, à ma connaissance du moins, les taxa par lesquels elles sont représentées dans les Alpes austro-occidentales et les régions qui les bordent n'ont été examinés à ce point de vue. Il m'a semblé d'autant plus intéressant d'entreprendre de combler cette lacune qu'on pouvait espérer, pour des raisons bien connues et que j'ai moi-même déjà exprimées ailleurs ([2]), trouver, dans ces régions, les types diploïdes encore inconnus. Cet espoir n'a pas été vain, pour l'un de ces taxa du moins, comme va le montrer l'exposé de mes premiers résultats.

Les conceptions taxinomiques très variables d'un auteur à l'autre, dont ce groupe difficile a fait l'objet, ont eu pour conséquence une synonymie particulièrement embrouillée. Afin d'éviter toute ambiguïté, et sans préjuger des conclusions auxquelles me conduiront les études expérimentales entreprises, j'ai provisoirement adopté la nomenclature de Burnat ([3]). Cette manière de faire se justifie d'autant mieux que la majorité de mes observations ont porté sur des populations situées dans les Alpes-Maritimes et les territoires voisins.

1. *Potentilla incana* Gaertn. — α. var. *incana* Burnat : $2n = 14$, nombre établi d'après les populations du plateau de Caussols (Alpes-Maritimes) des montagnes de l'Audibergue (Alpes-Maritimes), de la Chens (Var) et de la Sainte-Victoire (Bouches-du-Rhône).

α'. subvar. *Battersbyi* Burnat : des prélèvements effectués aux localités indiquées par Burnat, dans les environs de Thorenc (Alpes-Maritimes), ont révélé que ce subvar. est à $2n = 28$.

β. var. *cinerea* Burnat : c'est certainement à ce var. que doivent être rapportées les plantes récoltées en deux localités au Sud de l'Épine, près de Serres (Hautes-Alpes). Elles sont à $2n = 28$.

γ. var. *Gaudini* Burnat : de nombreux échantillonnages effectués en divers points du plateau de Caussols (Alpes-Maritimes) et du versant Nord de la montagne de l'Audibergue (Alpes-Maritimes) ont révélé que ce taxon est normalement à $2n = 35$. Néanmoins, il a été trouvé un pied à $2n = 28$ sur le plateau de Caussols, et les échantillons du Plan du Peiron, à Thorenc (Alpes-Maritimes), sont à $2n = 56$.

2. *Potentilla verna* L. — Les comptages effectués sur des échantillonnages ayant porté sur de nombreuses localités des Alpes-Maritimes et

du Briançonnais ont donné $2n=42$. Néanmoins des plantes à $2n=49$ et à $2n=56$ ont été trouvées à Auron (Alpes-Maritimes), à $2n=63$ à Chamaloc (Drôme) et à $2n=70$ à Roche-Baron, au-dessus de Saint-Martin-de-Queyrières (Hautes-Alpes).

Il ressort de ces résultats que, dans le Sud-Est de la France, c'est, pour *Potentilla verna*, le type hexaploïde, comme ailleurs du reste, à ce qu'il semble d'après la bibliographie, qui est de beaucoup le plus fréquent : il semble que c'est l'état normal de cette espèce. Les nombres 49, 56, 63, 70 sporadiquement observés s'expliquent aisément si, extrapolant les résultats des auteurs ayant travaillé sur des populations de régions plus nordiques, on admet que cette espèce est diplosporique pseudogame dans notre territoire également.

Mais les résultats de beaucoup les plus intéressants parmi ceux qui sont rapportés ici sont fournis par *P. incana* : en effet, le var. *incana* est à $2n=14$ et c'est, autant que je sache, la première fois qu'est trouvé un type diploïde dans ce groupe de Potentilles.

Ce type diploïde semble occuper une étroite zone sur la bordure austro-occidentale de l'aire générale du *P. incana* Gaertn. sens. lat. En effet, le subvar. *Battersbyi* Burnat, qui apparaît à quelques kilomètres seulement au Nord du plateau de Caussols où abonde le var. *incana*, est déjà tétraploïde comme le var. *cinerea* du Diois et comme le *P. arenaria* Borkh. d'Alsace et d'Europe centrale. Dans un travail relativement récent sur le *P. arenaria* de Pologne, R. Czapik [4] émet l'hypothèse que cette espèce pourrait avoir une origine hybridogène, autrement dit être un allopolyploïde. Les caractères morphologiques du subvar. *Battersbyi* et du var. *cinerea* suggèrent qu'il pourrait en être de même pour ces taxa. Mais comment? En effet, le var. *Gaudini*, morphologiquement bien distinct de ceux-ci, est presque sûrement, dans notre région, un produit du croisement entre *P. incana* var. *incana* et *P. verna* et non entre *P. incana* var. *cinerea* et *P. verna* comme le suppose Burnat, avec certaines restrictions d'ailleurs, puisque, après avoir écrit, à propos du var. *Gaudini* « nous réunissons ici des formes intermédiaires, sans doute parfois dues à l'hybridité, entre les *P. incana* var. β et *verna* », il ajoute plus loin « comme le *P. canescens*, le *P. Gaudini* dans ses formes les plus typiques n'a certainement pas toujours une origine croisée. Ainsi, dans le Valais (Suisse) le second est très fréquent, par contre le *P. incana* n'y a jamais été rencontré. Il va sans dire que les vrais hybrides des *P. incana* et *verna* doivent être bien difficiles à séparer de la var. *Gaudini* qui, là où son hybridité n'est pas à soupçonner, présente elle-même aussi une nombreuse série de variations qui se rapprochent à des degrés très divers du *P. verna* ».

Quoi qu'il en soit, aussi bien sur le plateau de Caussols qu'à la montagne de l'Audibergue, les *P. incana* var. *incana*, var. *Gaudini* et *verna* croissent à peu près régulièrement en mélange. De plus, j'ai observé, sur le plateau

de Caussols, une touffe d'un certain âge de *P. incana* var. *incana* cernée de jeunes pieds du var. *Gaudini* situés comme s'ils provenaient de la germination d'achènes tombés des fleurs périphériques de la première. Le nombre $2n = 35$ le plus fréquemment observé pour le var. *Gaudini* peut s'expliquer si l'on admet, ce qui est vraisemblable comme je l'ai déjà indiqué, l'apomixie du *P. verna* hexaploïde, par la fécondation par du pollen de celui-ci d'oosphères non réduites du var. *incana* à $2n = 14$.

En se fondant sur la même hypothèse, les échantillons du Plan du Peiron du var. *Gaudini* qui sont à $2n = 56$ et celui du plateau de Caussols qui est à $2n = 28$ s'expliqueraient par la fécondation le premier d'oosphères non réduites du *P. verna* par du pollen du subvar. *Battersbyi*, le second d'oosphères réduites du var. *incana* par du pollen de *P. verna*.

Il est admis, et le récent travail de Czapik le confirme, que les types tétraploïdes du *P. incana*, plus précisément le *P. arenaria*, sont entièrement ou fortement sexuels. A première vue, l'interprétation du nombre chromosomique le plus fréquent, $2n = 35$, du var. *Gaudini* semblerait en contradiction avec ces faits : il n'est cependant pas exclu que la fécondation par du pollen d'hexaploïde réussisse plus facilement avec les oosphères non réduites qu'avec celles qui le sont, sans que cela signifie que les premières soient plus fréquentes que les secondes. C'est évidemment l'un des points qui seront à éclaircir au cours des recherches entreprises pour établir les taux respectifs de sexualité et d'apomixie des taxa du *P. incana* dont les nombres chromosomiques sont rapportés ici. Un autre problème important est celui de l'origine du subvar. *Battersbyi* et du var. *cinerea* et, corrélativement, de leurs relations de parenté avec le var. *incana* d'une part, le *P. verna* d'autre part, voire avec le *P. salisburgensis* qui, bien qu'essentiellement alpin, entre en contact avec les précédents en certaines localités des Alpes-Maritimes.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) Les diverses références, qu'il serait trop long de reproduire ici, se trouvent dans A. et D. Löve, Chromosome numbers of Central and Northwest european plant species. *Opera botanica a Societate botanica Lundensi in supplementum seriei* (*Botaniska notiser*, 5, 1961, 581 pages).

(2) *Voir* notamment M. Guinochet et A. Logeois, *Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 25, nos 3-4, 1962, p. 465-477.

(3) E. Burnat, *Flore des Alpes-Maritimes*, II, 1896, p. 256-263.

(4) R. Czapik, Embryological studies in the genus *Potentilla* L. I, *P. Crantzii* : *Act. Biol. Cracov.*, 4, 1961, p. 97-119; II, *P. arenaria* : *Act. Biol. Cracov.*, Ser. Bot., 5, 1962, p. 29-42; III, Hybrids between *P. Crantzii* and *P. arenaria* : *Act. Biol. Cracov.*, Ser. Bot., 5, 1962, p. 43-61.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Isolement, à partir d'extraits de Rutacées, d'une fraction active sur la croissance* in vitro *de tissus de Topinambour.* Note (*) de MM. **Raymond Garestier** et **Jean-Claude Chénieux**, transmise par M. Roger Gautheret.

Les extraits aqueux de zeste de *Citrus Limonum*, de *Citrus maxima*, d'*Aegle Marmelos* ou de feuilles de *Ruta graveolens*, contiennent un facteur provoquant la croissance *in vitro* d'explantats de parenchyme vasculaire de Topinambour. Ce facteur est adsorbé par le charbon végétal, il est élué par l'éthanol à 95°.

Dans diverses Communications, nous avons établi l'existence de facteurs de croissance dans les feuilles sèches de *Pilocarpus* ([1]) et de *Barosma* ([7]), les feuilles fraîches de *Skimmia* ([3]), de *Ruta* ([2]) et de *Xanthoxylon* ([5]) ainsi que dans les fruits d'*Aegle* ([4]), les pamplemousses ([6]), les citrons et les oranges ([8]). Quelle que soit la méthode d'extraction utilisée (macération ou soxhlet), quelle que soit la nature des solvants employés (eau, alcool, méthanol, acétone ou chloroforme) les extraits provoquent la croissance *in vitro* de fragments de Topinambour. Ces faits étant bien établis, nous cherchons actuellement à isoler le ou les facteurs mitotiques contenus dans ces divers extraits. Nous rapportons ici les résultats obtenus après emploi du charbon végétal R. P. pour analyses.

Technique. — Nous partons de feuilles de *Ruta graveolens* provenant du Jardin Botanique de la Faculté de Pharmacie de Tours et de zeste de fruits mûrs : citrons d'origine espagnole « Nica », garantis sans traitement chimique, de pamplemousses tunisiens « Stil », d'*Aegle Marmelos* de même origine que la rue. Feuilles et fruits sont soigneusement lavés à l'eau savonneuse, à l'alcool à 70° et à l'eau distillée. Les zestes et les feuilles sont broyés. Le broyat est mis à macérer à 4° pendant 1 à 2 jours dans de l'eau bidistillée (1-4 poids/volume). Ces extraits filtrés sur amiante donnent un liquide limpide qui, par exemple pour l'extrait de citron ou de pamplemousse, est jaune orangé, légèrement acide (pH 4,5). C'est à partir de ces extraits limpides que nous expérimentons. Une partie est directement incorporée au milieu nutritif et sert de témoin. L'autre plus importante, mise en contact avec le charbon à la dose de 20 g par litre d'extrait, est agitée pendant 3 h à 4°. Par filtration sur amiante, on obtient un liquide incolore moins acide que l'extrait de départ (pH 5,5). Ce filtrat est incorporé au milieu de culture à diverses concentrations.

Le charbon, retenu sur le filtre, est élué à la température du laboratoire, par agitation constante pendant 1 h avec de l'éthanol à 95°. L'éluat obtenu est rose pâle. Évaporé à sec sous pression réduite et repris par l'eau, sa solution est nettement acide (pH 3,8). Elle est alors incorporée au milieu de base à diverses concentrations puis ajustée, par addition de potasse,

au pH 5,9 avant stérilisation. L'ensemencement est effectué avec des explantats calibrés [10] de parenchyme vasculaire de tubercules de Topinambour (clone : violet de Rennes) [11].

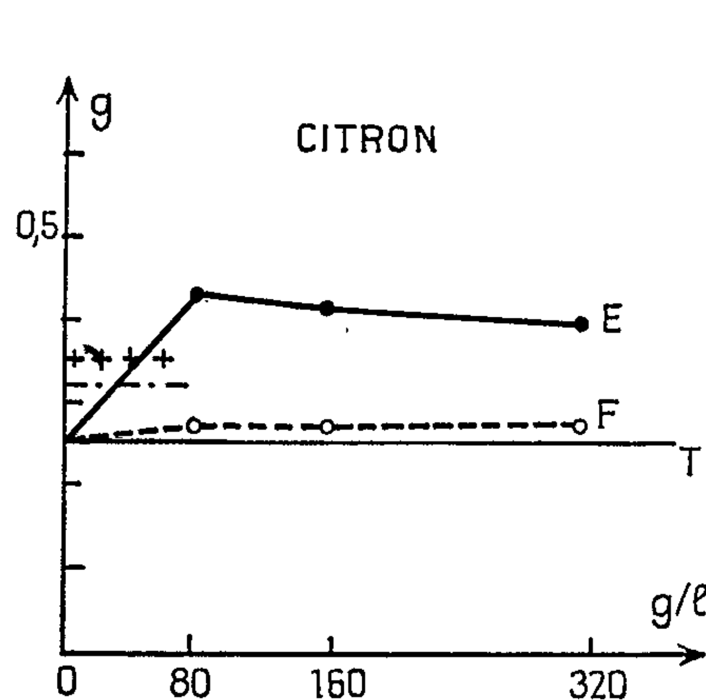


Fig. 1.

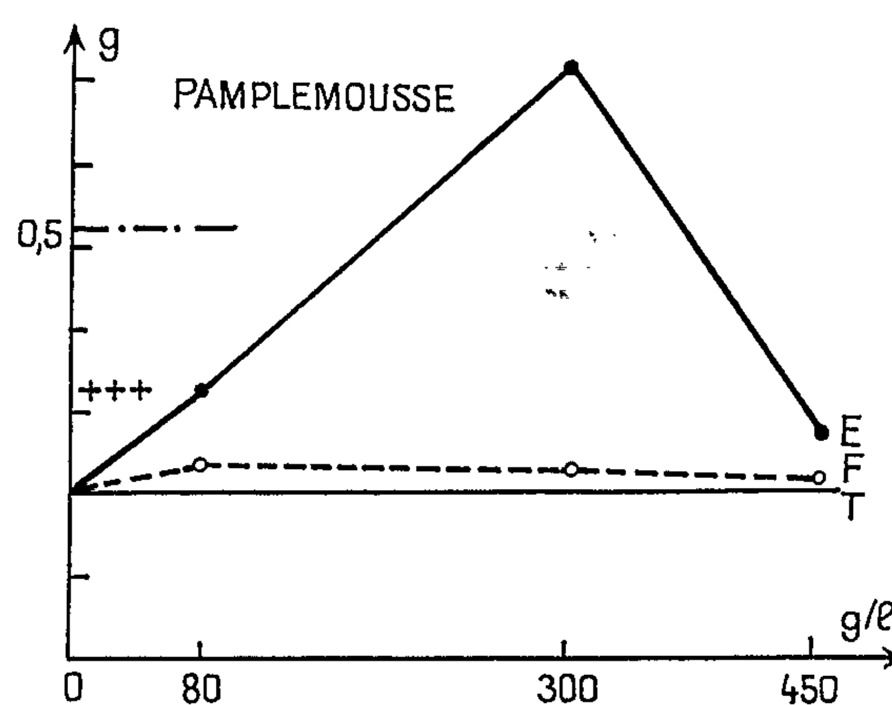


Fig. 2.

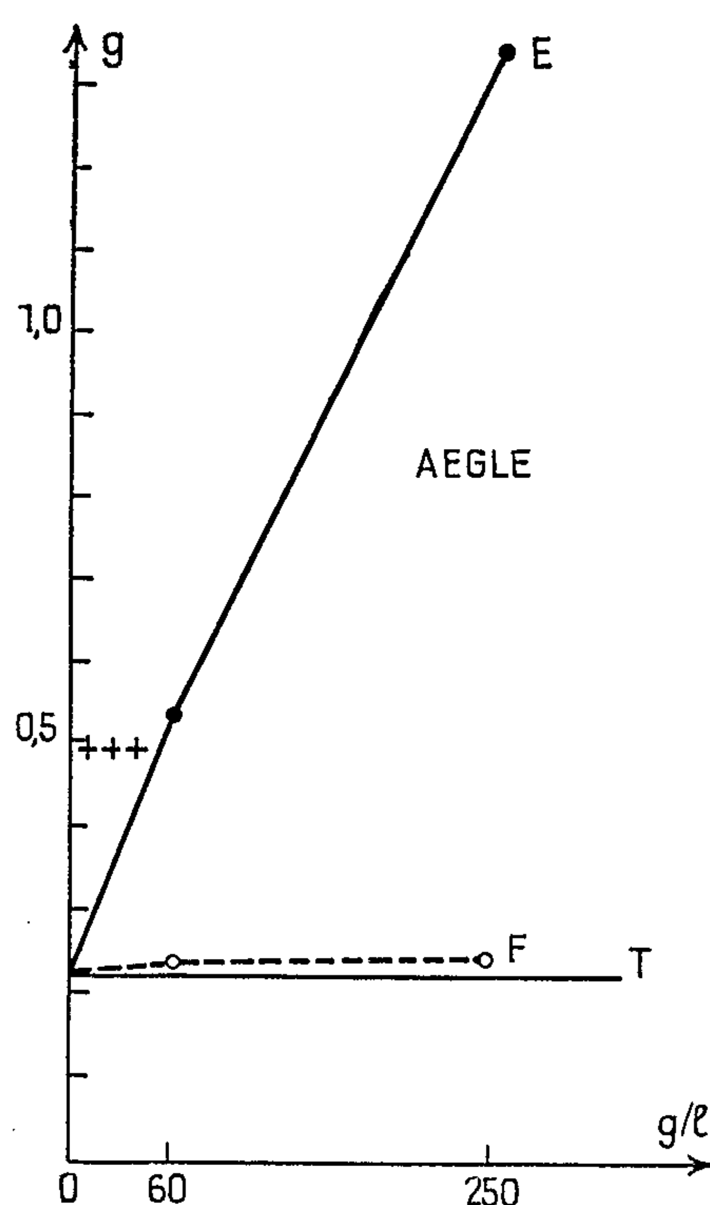


Fig. 3.

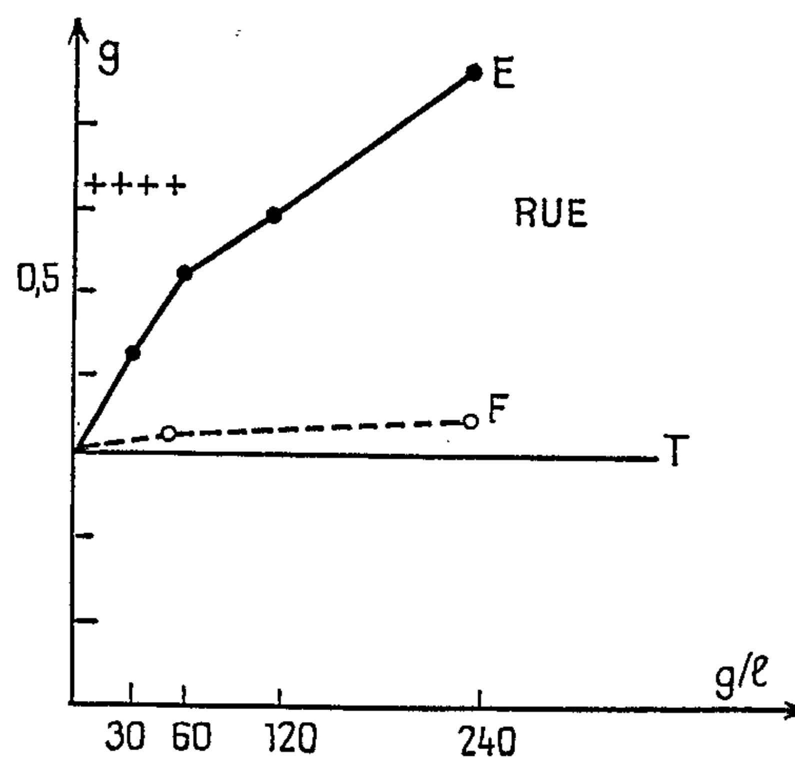


Fig. 4.

Fig. 1 à 4.

En abscisses : Concentration en grammes de zeste frais par litre de milieu de culture.
En ordonnées : Poids moyen final en grammes des explantats.
T, témoin sur milieu de base seul
(agar-agar, 8 ‰; glucose, 30 ‰; solution de Knop au demi; oligoéléments de Heller);
F, filtrat du charbon; E, éluat du charbon.
—·—·— Extrait brut : 80 g/l.
++++ acide 3-indolylacétique (AIA) à 10^{-7} g/ml.

Résultats. — Douze expériences ont été réalisées représentant 600 tubes de culture à milieux contenant le filtrat ou l'éluat. Nous mentionnons seulement ici les résultats de quatre expériences se rapportant à une espèce donnée de Rutacées (*fig.* 1 à 4).

On constate que :

1° L'éluat provoque la croissance des explantats (*fig.* 5) croissance nettement plus forte que celle obtenue par l'extrait brut ou par l'AIA

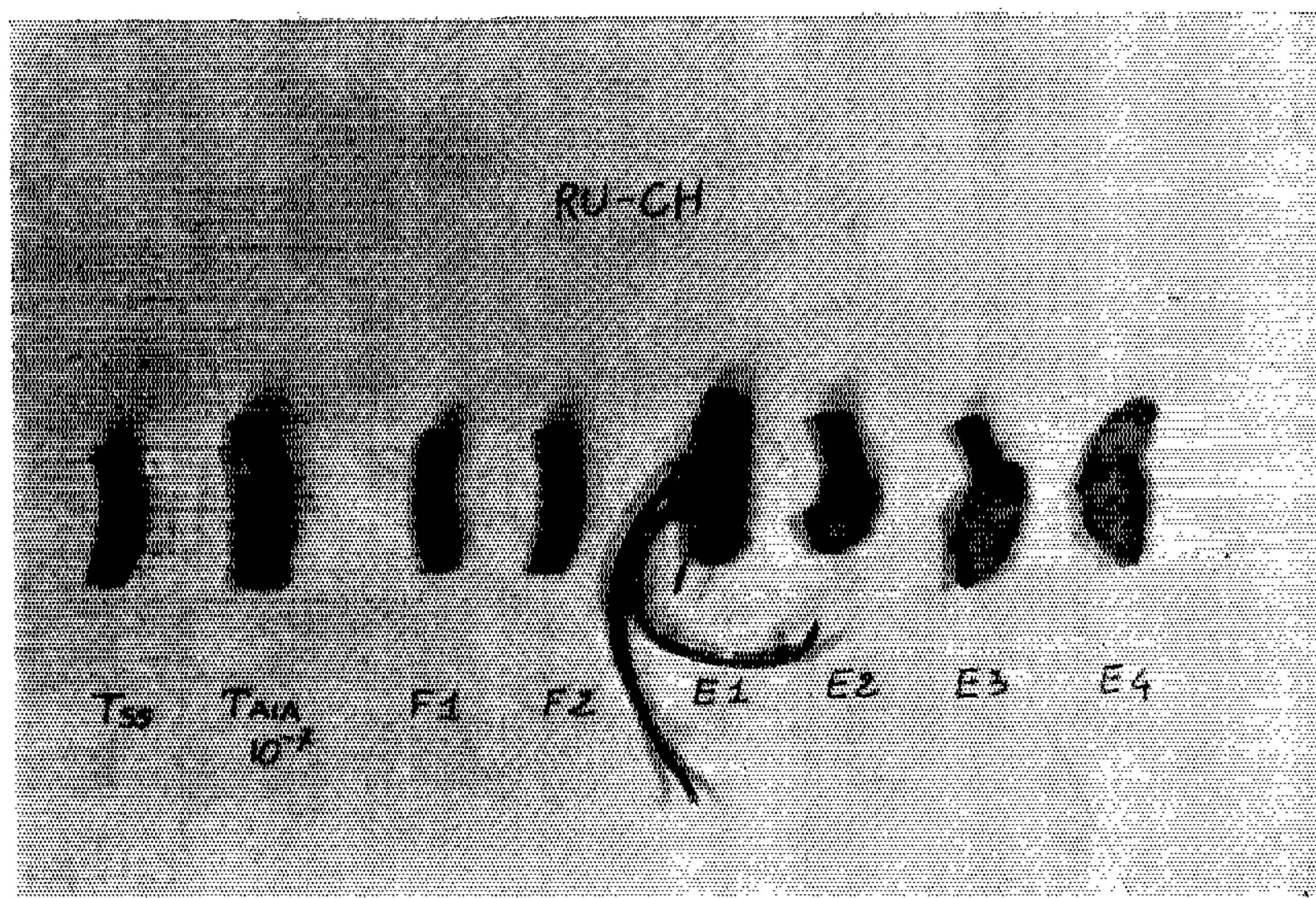


Fig. 5. — Extrait foliaire de rue. Durée de l'expérience : 6 semaines. Tss, témoin sans AIA; F_1 : 60 g/l; F_2 : 240 g/l; E_1 : 30 g/l; E_2 : 60 g/l; E_3 : 120 g/l; E_4 : 240 g/l.

à 10^{-7} g/ml. La concentration la plus efficace varie avec les espèces et les conditions expérimentales : citron, 80 g de zeste par litre de milieu; pamplemousse, 300 g/l; *Aegle*, 250 g/l; rue, 240 g/l. Cette croissance est bien due à une reprise de l'activité mitotique, comme le démontre l'étude de coupes histologiques d'explantats cultivés sur des milieux additionnés d'éluat à diverses concentrations. On y retrouve les mêmes néoformations libéro-ligneuses déjà signalées [(2), (4), (6), (8)].

2° Dans les mêmes conditions, le filtrat ne provoque aucune croissance des explantats; ce qui est vérifié par l'étude des coupes, le parenchyme ne subit aucune multiplication cellulaire.

3° Cette technique concentre dix fois l'extrait en facteurs de croissance. Ce nombre est la valeur du quotient : poids de matière sèche de l'extrait aqueux sur poids de matière sèche existant dans l'éluat alcoolique. Il est

égal à 35 en calculant le rapport poids de matière sèche du zeste au poids de matière sèche de l'éluat alcoolique.

Conclusion. — Le charbon végétal permet d'isoler et de concentrer dans l'éluat alcoolique le ou les facteurs de croissance présents dans les extraits aqueux de zeste de citron, de pamplemousse, d'*Aegle* et de feuilles de rue.

(*) Séance du 24 août 1964.

(1) R. GARESTIER et J. C. CHÉNIEUX, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1376.
(2) R. GARESTIER, D. PASTY et M. H. LOUVET, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1148.
(3) R. GARESTIER, J. C. CHÉNIEUX et D. PASTY, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1477.
(4) R. GARESTIER, D. PASTY et J. PROVANSAL, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1482.
(5) R. GARESTIER et coll., *C. R. Soc. Biol.*, séances du 23 mai et du 20 juin 1964 (sous presse).
(6) *Ibid.*
(7) *Ibid.*
(8) R. GARESTIER et coll., *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3592.
(9) R. J. GAUTHERET, *Rev. gén. Bot.*, 60, 1953, p. 129.
(10) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, p. 189.
(11) Fourni par M. le Professeur Gautheret, Directeur de la Station Armand de Richelieu de la Faculté des Sciences de Paris.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire et végétale*
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours.)

ÉCONOMIE RURALE. — *Identification et isolement de la quinhydrone chez deux variétés de Poirier* (Pirus communis *L.*). Note (*) de MM. **Thadée Staron** et **Claude Allard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La quinhydrone a été identifiée chez deux variétés de Poirier. Cette substance apparaît chaque fois qu'un traumatisme affecte les feuilles et résulte de la condensation d'une molécule d'hydroquinone avec une molécule de *p*-quinone. La variété *Comtesse de Paris*, résistante à la tavelure, produit environ deux fois plus de quinhydrone que la variété *Doyenné d'hiver* sensible à cette maladie.

Nos recherches sur la physiologie des plantes saines et malades nous ont amené à réaliser une étude approfondie sur le taux des phénols chez les végétaux. Au cours de ce travail, nous avons mis de la quinhydrone en évidence chez le Poirier, au niveau des lésions provoquées par *Venturia pirine*; puis, nous avons démontré que cette molécule apparaît chaque fois qu'un traumatisme affecte les feuilles. En effet, le Poirier est très riche en glycosides de l'hydroquinone, qui sont rapidement hydrolysés chaque fois que la feuille est lésée. L'hydroquinone libérée est partiellement oxydée en *p*-quinone et les deux molécules se condensent spontanément pour donner de la quinhydrone. Procédé d'extraction :

a. A partir des lésions de tavelure. — Les lésions noires bleutées à reflets métalliques sont soigneusement découpées afin d'éliminer les parties vertes, puis broyées dans une solution d'acétate d'éthyle saturé d'eau; le résidu est éliminé par filtration. L'acétate d'éthyle est évaporé sous pression réduite : la quinhydrone cristallise au cours de l'évaporation.

b. A partir des feuilles. — Les feuilles sont broyées dans un tampon phosphate 0,067 M, pH 6,8 ou dans l'eau, à raison de 5 ml/g. Le résidu est éliminé par filtration sur étamine et les chloroplastes par centrifugation. Le surnageant est extrait à deux reprises par l'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle est concentré six fois et la quinhydrone réextraite par le tampon phosphate pH 6.8. Les extraits phosphate réunis sont filtrés, puis épuisés par l'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle est concentré sous pression réduite : la quinhydrone cristallise sous forme de fins cristaux vert noir à reflets métalliques.

Afin de vérifier que la quinhydrone n'est pas un artefact d'extraction, mais bien une substance apparaissant au niveau des tissus lésés, nous avons soumis de l'hydroquinone aux manipulations décrites ci-dessus et récupéré intégralement cette molécule.

Procédé de contrôle des fractionnements. — A 0,1 ml de l'extrait convenablement dilué, on ajoute 2 ml d'une solution à 1,5 % d'aminoantipyrine dans l'acide acétique glacial. L'intensité de la couleur rosée qui s'est développée est lue après 5 mn d'attente, au spectrophotomètre à 530 mμ.

Propriétés physicochimiques. — La substance extraite à partir des lésions provoquées par *Venturia pirina*, celle extraite directement des feuilles par le tampon phosphate ou par l'eau, possèdent un poids moléculaire de 218,2; elles répondent à l'analyse élémentaire suivante : C 66 %; H 4,7 %; O 29,3 %, leurs points de fusion se situent à 171°C; elles sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle et insolubles dans l'éther de pétrole. Tous ces caractères sont ceux de la quinhydrone.

Le spectre infrarouge des trois molécules, après inclusion dans KBr, est identique, ce qui apporte une preuve supplémentaire de l'unicité des trois substances.

Discussion. — Les quantités de quinhydrone formée, lors d'un traumatisme semblent dépendre de deux facteurs :

a. du pouvoir hydrolytique de la plante vis-à-vis de ses glycosides;

b. des propriétés oxydantes des constituants apparus vis-à-vis de l'hydroquinone.

L'étude comparée de deux variétés de poirier, l'une résistante à la tavelure (*Comtesse de Paris*), l'autre sensible (*Doyenné d'hiver*), au cours de la saison 1964, a montré que la variété résistante produisait environ deux fois plus de quinhydrone, alors que sa teneur en phénols totaux était deux fois inférieure que chez la variété sensible. Nous recherchons actuellement si cette propriété peut avoir une incidence sur la résistance de *Comtesse de Paris* à la tavelure.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., route de Saint-Cyr, Versailles.*)

ENTOMOLOGIE. — *Étude de la structure des scolopariums des organes chordotonaux fémoraux des Phasmes.* Note (*) de M. **Claude Bouchaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des scolopariums des organes chordotonaux fémoraux des Phasmes montre leur similitude générale avec ceux des Orthoptères; cependant, leur allongement entraîne de profondes modifications. Les cellules sensitives bipolaires sont mises en évidence par le bleu de méthylène. A la différence des Orthoptères, il n'existe pas de dissemblances anatomiques sensibles entre les organes des différentes paires de pattes.

La première étude complète d'un organe chordotonal fémoral d'un Orthoptère est due à E. H. Slifer [1936 (1)] qui décrit celui d'un Acridide, *Melanoplus differentialis*. En 1953, Mac Farlane (2) confirme les résultats de Slifer sur une autre espèce de *Melanoplus*, *M. mexicanus mexicanus*, montrant en outre la structure des organes subgénaux tibiaux.

Bien que le Mémoire de Debaisieux [1935-1937 (3)] sur les organes scolopidiaux des pattes d'Insectes concerne de nombreux Orthoptéroïdes (Acridiens, Blattidés, Locustidés, Dermaptères), l'ordre des Chéleutoptères n'y est pas mentionné. L'étude du phénomène d'autotomie chez ces Insectes [Possompès, 1961-1962 (4), (5), Bouchaud, 1962 (6)] a conduit à élucider la nature histologique de ces organes et à rechercher s'il n'existait pas de corrélations anatomiques et fonctionnelles pouvant être en rapport avec l'autotomie.

Les Phasmes utilisés sont des imagos des espèces suivantes : *Clitumnus extradentatus* (Br.), *Carausius morosus* (Westwood), *Sypiloidea sypilus* (Westwood) et *Eurycnema herculeana* (Ch.). Deux types de préparations ont été utilisés : coupes longitudinales et transversales de fémur colorées à l'azocarmin et dissections de fémur d'animaux préalablement injectés *in vivo* au bleu de méthylène à 0,75 % suivant la technique de Richard [1950 (7)]. Les pattes sont orientées suivant la convention de Grimshaw (1908) : les membres étant en extension et perpendiculaires à l'axe du corps présentent une face dorsale, une ventrale ainsi qu'une face antérieure et une postérieure.

La dissection du fémur d'une patte de Phasme montre une formation filiforme qui s'étire dorsalement tout le long de cet article, s'insérant sous la languette cuticulaire trochantéro-fémorale décrite par Possompès (1961) et se terminant sur le condyle de l'articulation tibio-fémorale. Dans sa partie proximale, l'organe est formé de deux scolopariums soudés distalement sur un filament anhiste unique (*fig.* 3).

L'étude histologique montre que ces deux scolopariums renferment les éléments caractéristiques des récepteurs de tension des Insectes (*fig.* 1). L'élément dorsal est le scoloparium condensé qui est le plus complexe. Situé sous une membrane basale, on observe un manchon de cellules sensitives à gros noyaux qui forment l'élément nerveux de l'appareil.

Concentriquement et situé sous ce premier manchon, s'en trouve un second constitué de cellules enveloppantes à noyaux légèrement plus petits et plus fortement colorés en rouge par l'azocarmin. Ces cellules sont traversées par le dendrite des cellules sensitives qui se termine au niveau d'un bouton scolopidial (*fig.* 2) qu'on peut observer entre la couche des cellules enveloppantes et la partie proximale des cellules de la coiffe (ou cellules distales) au noyau très allongé.

Le scoloparium dispersé (ou distal) présente les mêmes éléments cellulaires qui sont ici intimement mélangés, ne montrant pas la superposition caractéristique du scoloparium concentré.

A faible grossissement, les préparations au bleu de méthylène montrent le cheminement parallèle des dendrites et des axones des cellules sensitives (*fig.* 4). Celles-ci présentent toujours deux prolongements de directions généralement opposées (*fig.* 5 *a* : *Clitumnus* et *fig.* 6 : *Sypiloidea*); parfois les points d'insertion de l'axone et du dendrite sur la cellule ne sont pas opposés mais proches l'un de l'autre (*fig.* 5 *b* : *Clitumnus*).

Distalement, les deux scolopariums se soudent sur un apodème qui est entouré d'une couche unistratifiée de cellules compagnes dont Slifer a pu établir l'origine à partir d'un diverticule épidermique.

Le point d'insertion sur le trochanter soudé au fémur étant fixe, il en résulte que la tension du filament varie suivant la position du tibia par rapport au fémur et que l'organe pourrait se comporter comme un récepteur de tension, ce qui est en accord avec les données histologiques qui montrent la superposition typique des trois catégories cellulaires constituant un scolopidium. Les axones issus de chacun des deux scolopariums s'associent en un rameau nerveux; les deux rameaux ainsi constitués se soudent en un tronc unique qui rejoint le nerf principal de la patte.

Il ne paraît pas exister de connexions anatomiques permettant de relier le récepteur de tension au processus autotomique.

Explication des Figures.

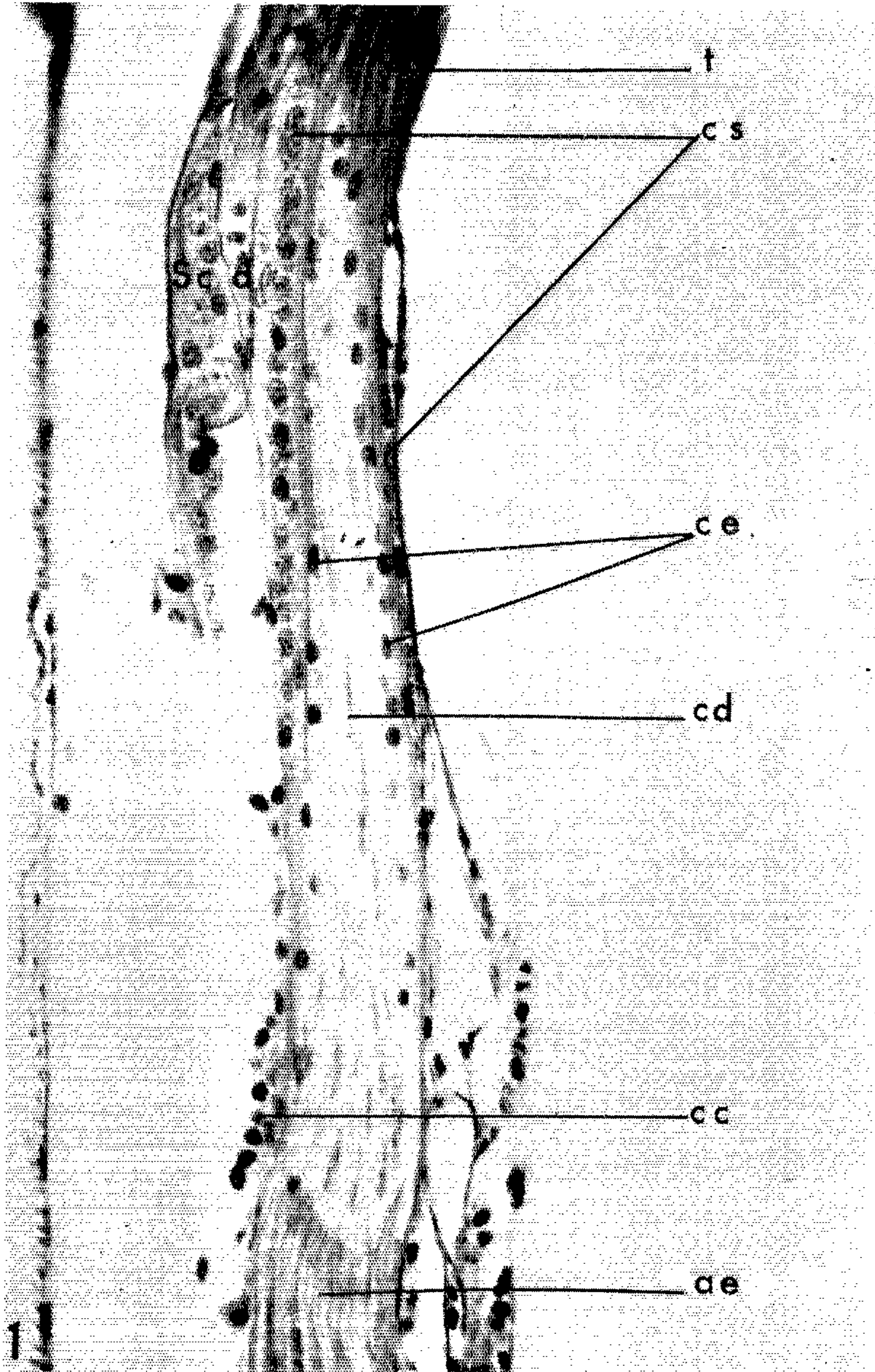
Planche I.

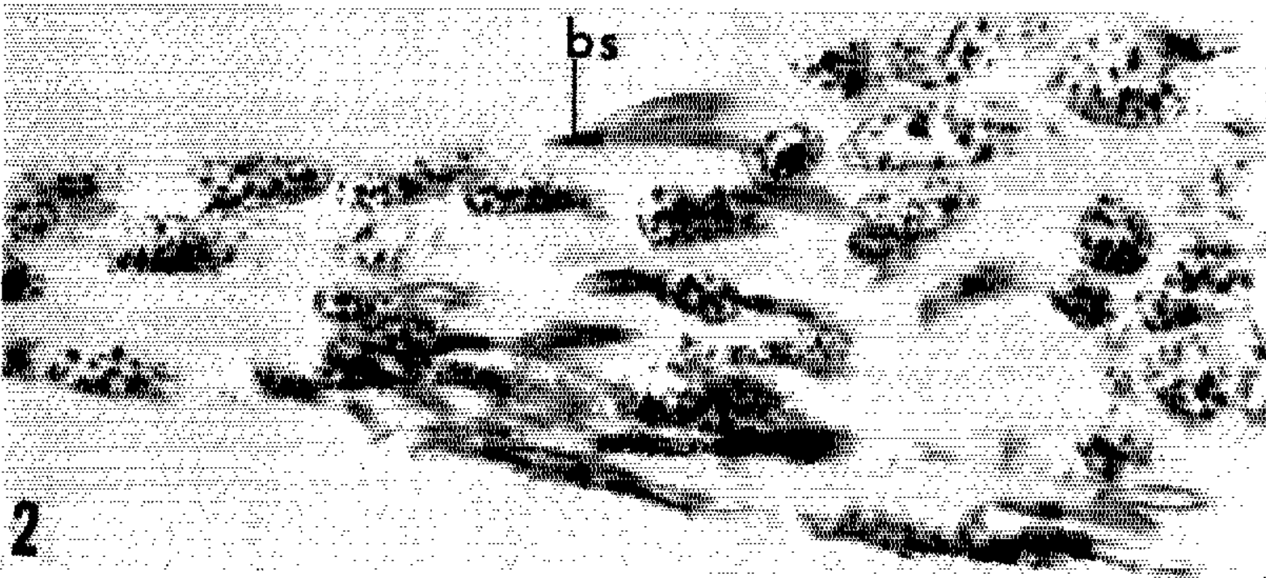
Coupes longitudinales des organes chordotonaux fémoraux du Phasme *Clitumnus extradentatus*.

Fig. 1. — Coupe sagittale des scolopariums fémoraux. Dans le scoloparium concentré, les cellules sensitives et de l'enveloppe forment deux manchons superposés coiffant la masse des cellules distales. Dans le scoloparium dispersé, les trois types cellulaires sont intimement mélangés (G × 350).

Fig. 2. — Coupe tangentielle du scoloparium concentré montrant les boutons scolopidiaux (G × 750).

Fig. 3. — Coupe longitudinale vue à faible grossissement. On observe l'allongement des deux scolopariums et leur soudure sur un apodème unique (G × 80).


t
c s
Sc d
c e
cd
c c
ae
1


bs
2


ns
Sc d
Sc c
ae
3


4


5a


6


5b

Planche II.

Fig. 4. — Scoloparium concentré du Phasme *Clitumnus extradentatus*. Bleu de méthylène. Répartition des cellules sensitives (G × 230).

Fig. 5 et 6. — Cellules sensitives bipolaires typiques chez *Clitumnus* (*fig.* 5 *a*) et *Sypiloidea* (*fig.* 6). Fig. 5 *b* : Cellule sensitive de *Clitumnus* où les origines du dendrite et de l'axone ne sont pas opposées (*fig.* 5 *a* : G × 300; *fig.* 5 *b* et 6 : G × 550.)

Légendes communes aux figures : ae, apodème ectodermique; bs, bouton scolopidial; c, cuticule; cc, cellule compagne; cd, cellule distale; ce, cellule de l'enveloppe; cs, cellule sensitive; ép, épiderme; ns, nerf sensitif; Sc. c., scoloparium concentré; Sc. d., scoloparium distal.

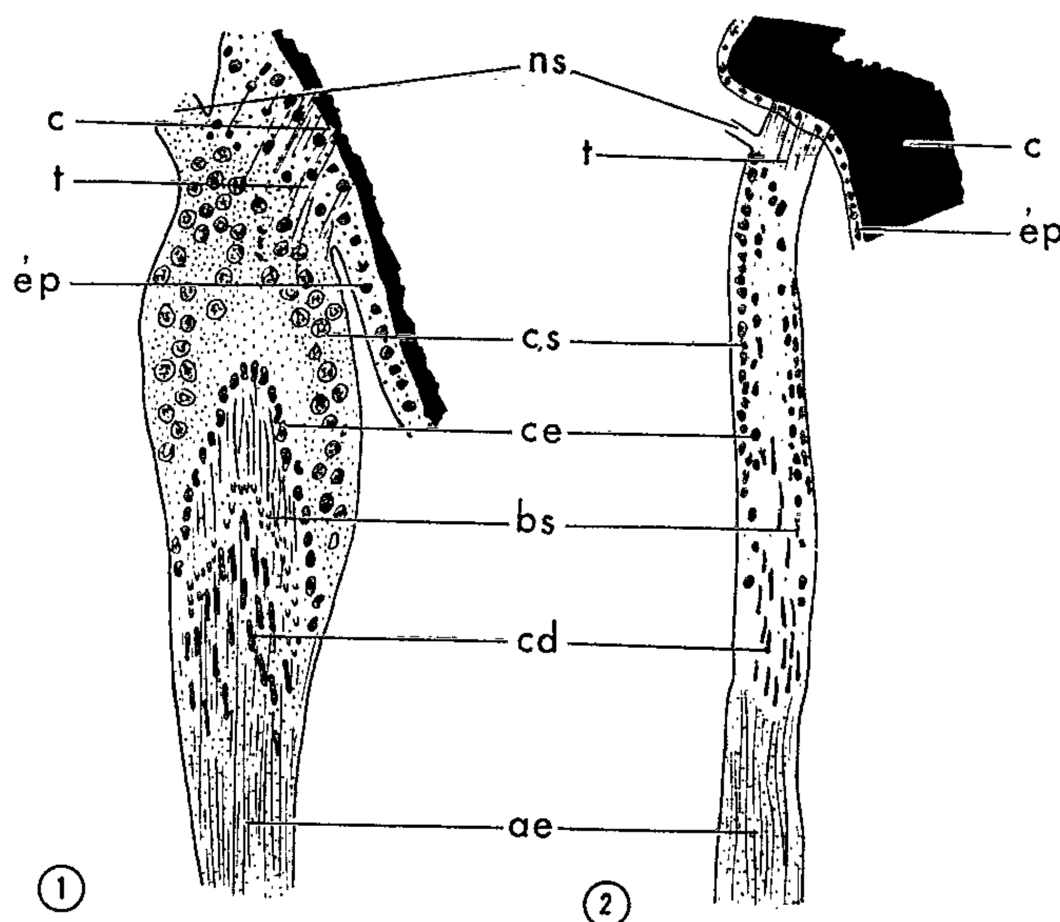


Fig. 7. — Comparaison entre les structures histologiques des scoloparium condensés chez un Acridien (*Melanoplus*) (A, d'après Mac Farlane) et chez un Chéleutoptère (*Clitumnus*) (B).

La figure 7 montre que le plan d'organisation des organes chordotonaux des Phasmes est semblable à celui des Orthoptères, bien que très fortement modifié dans le sens d'un allongement extrême, corrélatif des caractéristiques morphologiques de ces animaux. Il n'existe pas de différences notables entre les organes des trois paires de pattes, à l'opposé des Orthoptères, où, il est vrai, les pattes métathoraciques sont fortement modifiées pour le saut.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(¹) Slifer, *J. Morphol.*, 58, 1935, p. 615-627.
(²) Mac Farlane, *Canad. Entomologist*, 85, 1953, p. 81-103.
(³) Debaisieux, *La cellule*, 44, 1935, p. 273-314 et 48, 1947, p. 72-202.
(⁴) Possompès, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3089.
(⁵) Possompès, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 574.
(⁶) Bouchaud, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 182.
(⁷) Richard, *Ann. Sc. nat.*, 11e série, 12, 1950.

(*Laboratoire de Physiologie des Insectes*
Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences,
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE. — *Étude des chromosomes chez douze sujets porteurs de radiodermites.* Note (*) de M. **Claude Mouriquand**, Mme **Janine Patet**, M. **Jean Darnault**, Mme **Claudine Gilly**, M. **Pierre Jalbert** et Mme **Charlotte Wolff**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des caryotypes de 12 sujets professionnellement exposés aux radiations X et porteurs de radiodermites, révèle l'existence d'un nombre de modifications structurales très élevé par rapport aux témoins.

Diverses études ont montré l'influence des radiations ionisantes sur les chromosomes humains *in vivo*. Celle de Tough et coll. ([8]), de Buckton et coll. ([3]), concernaient des sujets ayant reçu à titre thérapeutique, sur toute l'étendue de la colonne vertébrale et sur le bassin, des doses moyennes de rayons X. Celles de Bender et Gooch [([1]). ([2])], des individus exposés accidentellement à des rayons γ et des neutrons. Dans l'un et l'autre cas, la longue persistance de certaines modifications des chromosomes était soulignée. Ruffié et coll. ([7]) rapportent l'observation d'un médecin radiologue, présentant une radiodermite de la main, un épithélioma cutané au niveau du front, enfin une leucémie, où il a pu être mis en évidence une aberration chromosomique.

Dans la présente Note les caryotypes de 11 médecins et d'un infirmier, tous porteurs de radiodermites des mains sont étudiés. L'âge des sujets s'échelonne entre 40 et 60 ans. Ils sont tous en bonne santé et leur descendance ne présente aucune pathologie particulière. Aucun n'a pris de précautions contre les radiations auxquelles l'exposait sa profession avant l'apparition des incidents cutanés.

Cette période varie de 7 à 32 ans suivant les cas.

La radiodermite est apparue depuis 2 ans pour la plus récente et 16 ans pour la plus ancienne. En général, elle est présente depuis 10 ans.

Elle se manifeste au moins par des fissurations des ongles, de l'atrophie cutanée, avec présence actuelle (quatre cas) ou antérieure (cinq cas) de kératomes. Deux cas ont en plus une ulcération et dans un dernier, cette ulcération est dégénérée.

Sauf une fois, l'apparition de la radiodermite a entraîné la prise de précautions allant de l'abstention complète de l'exposition au risque (cinq cas) à la diminution du rythme de celle-ci ou simplement à l'emploi de gants, de tabliers plombés et d'appareils convenablement protégés.

L'étude des chromosomes a été faite sur les lymphocytes du sang périphérique selon la technique de Moorhead ([6]) modifiée par de Grouchy ([4]). Le bilan n'a porté que sur des caryotypes, l'examen des seuls étalements de métaphases risquant de laisser inaperçues certaines modifications.

487 caryotypes concernent les sujets irradiés. Sauf dans un cas (23 caryotypes), l'examen a porté sur une quarantaine de caryotypes.

200 caryotypes témoins proviennent de malades hospitalisés, en général des enfants, ne présentant ni maladie virale, ni cancer ou hémopathie, ni hypocalcémie, ni irradiation thérapeutique antérieure.

L'absence de rayonnements dans le laboratoire où ont été effectuées les cultures a été vérifiée systématiquement.

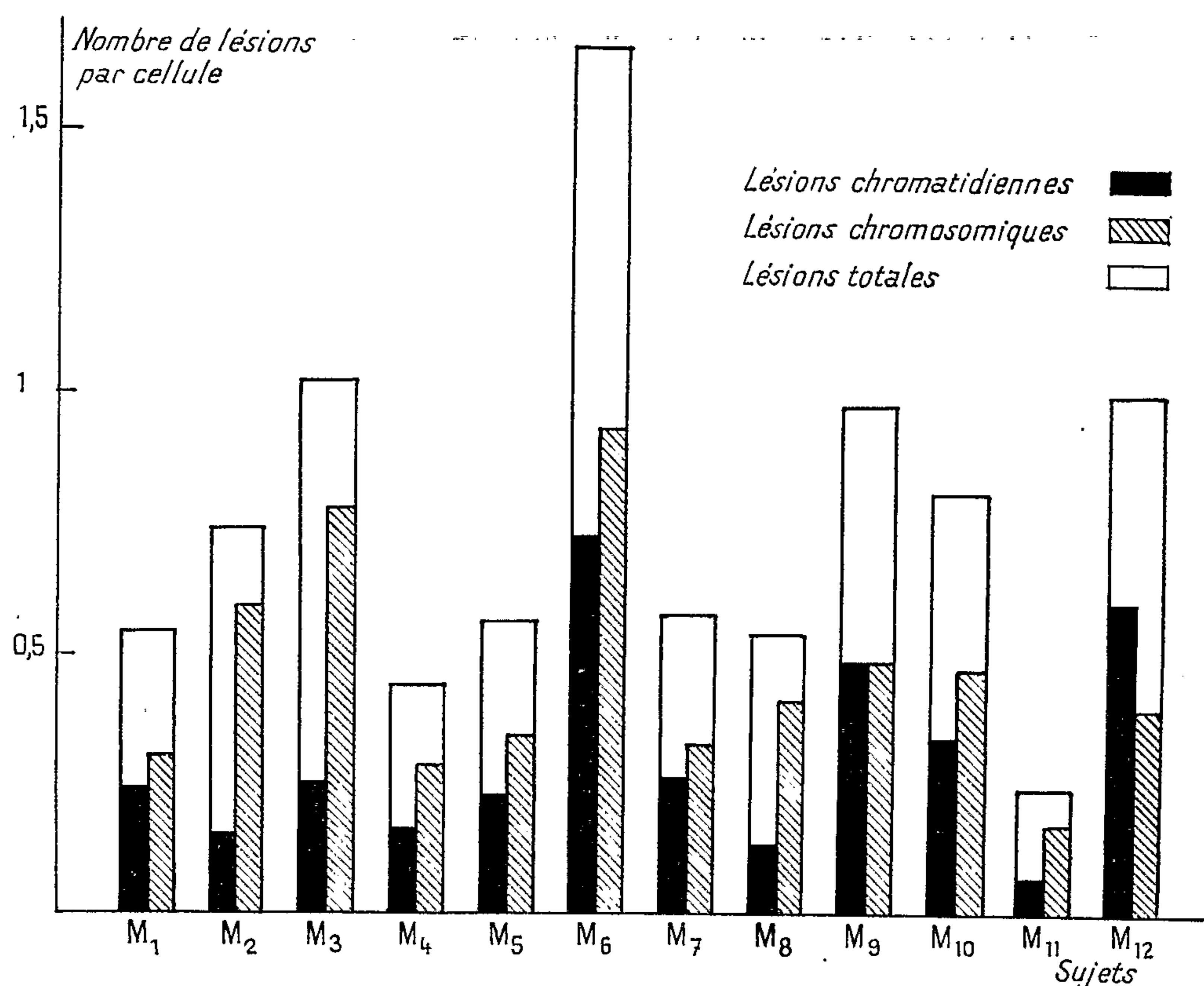


Fig. 1.

Fréquence des anomalies chez chaque sujet.

L'évaluation de la fréquence des modifications a été faite en ramenant le nombre des anomalies à une cellule. Les témoins présentent en moyenne 0,07 anomalies par cellule et les sujets porteurs de radiodermites entre 0,242 et 1,656 (témoins déduits); en moyenne 0,758, soit plus de 10 fois.

L'étude de la fréquence des anomalies pour chaque chromosome du caryotype est en cours.

Les modifications observées sont diverses. Le tableau I dans lequel aucun ordre de fréquence n'est respecté, précise leur nature. Une lettre figure chaque anomalie observée, elle est retrouvée sur les photographies des figures 2 et 3.

TABLEAU I.

Types d'anomalies.		Désignation.
Lésions chromatidiennes.	Lacune chromatidienne	*a*
	Cassure chromatidienne	*b*
	Délétion chromatidienne	*c*
Lésions chromosomiques.	Lacune isochromatidienne	*d*
	Cassure chromosomique	*e*
	Délétion chromosomique	*f*
	Remaniement chromosomique	*d*
	Anneau	*h*
	Fragment acentrique	*i*
	Dicentrique	*j*

Les remaniements chromosomiques ont parfois correspondu aux chromosomes K_1 et K_2 décrits par de Grouchy dans ses expériences *in vitro* et qu'il a trouvés auparavent dans des cellules malignes [5]. L'aneuploïdie n'apparaît pas sensiblement différente de celle observée chez les témoins.

A noter que chez ceux-ci, les anomalies structurales ne sont que des anomalies chromatidiennes.

On trouvera dans la figure 1 une représentation graphique de la totalité des lésions par sujet et des rapports relatifs entre lésions chromatidiennes et chromosomiques.

En somme, les modifications des chromosomes chez les sujets porteurs de radiodermites sont beaucoup plus nombreuses que chez les témoins.

Chez ces derniers, la fréquence est cependant plus élevée que celle signalée par certains auteurs [1] mais voisine de celle notée par d'autres [3]. Peut-être la différence s'explique-t-elle par les expositions aux rayons X à titre diagnostique qu'ils ont subies, en général. Nous nous proposons de vérifier ce point. L'observation d'anomalies uniquement chromatidiennes chez eux est intéressante à signaler à ce propos.

Bien entendu il n'est pas possible d'évaluer la dose de rayons X à laquelle ont été soumis les sujets choisis. On peut en tout cas dire que puisqu'ils présentent tous des radiodermites, ils ont reçu au niveau des mains plusieurs centaines de rœntgens à un débit supérieur à 0,5 r/jour [9].

La présence même de ces anomalies soulève un grand nombre de problèmes que nous ne développerons pas ici. On peut seulement remarquer

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 2. — Métaphases présentant diverses anomalies. La signification des lettres est indiquée dans le tableau I.

Fig. 3. — Métaphase et caryotype d'une cellule présentant plusieurs anomalies, en particulier des remaniements.



Fig. 2.

PLANCHE II.

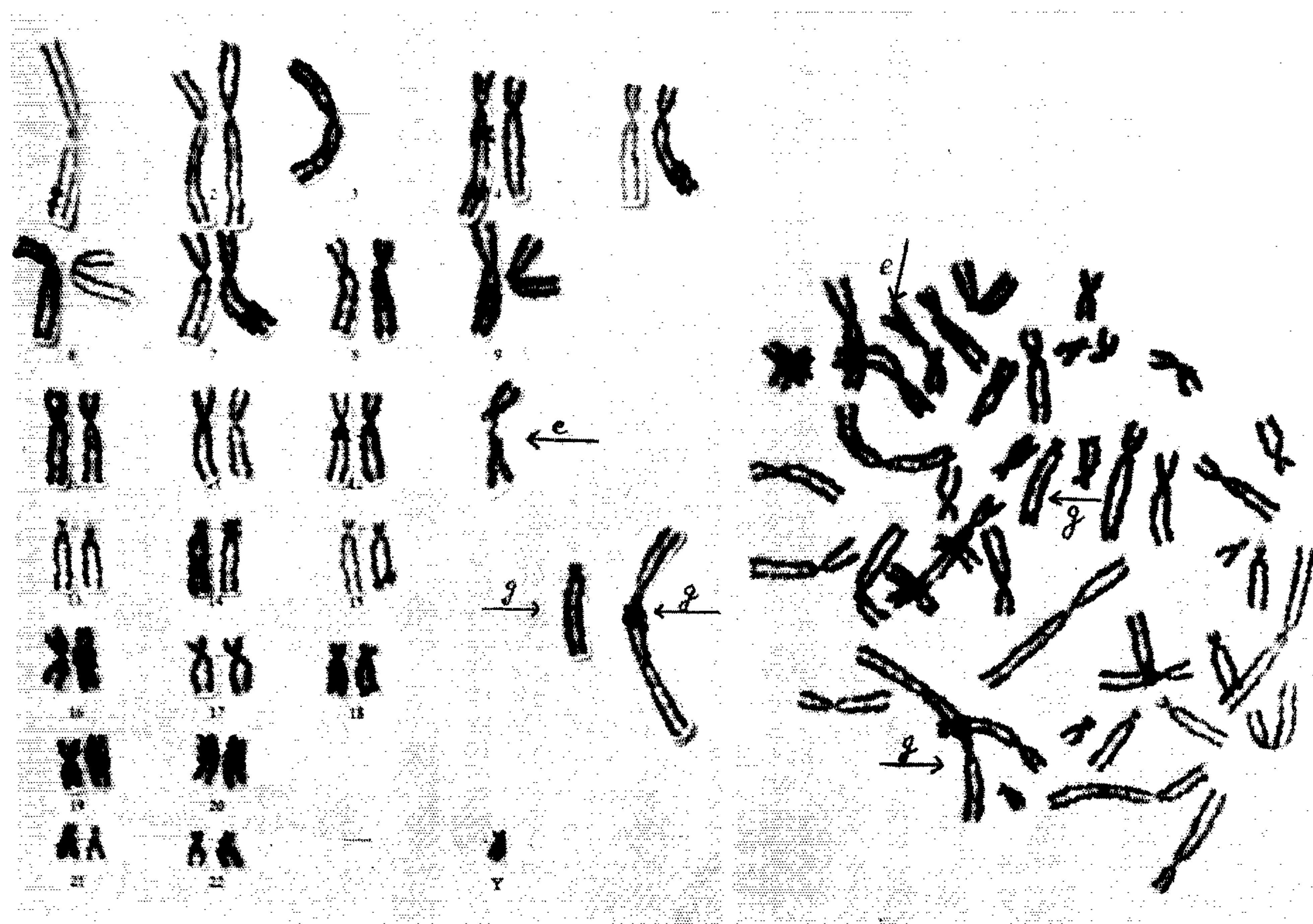


Fig. 3.

que certains sujets, malgré l'absence d'exposition aux radiations depuis plusieurs années, présentent encore des modifications du caryotype. Celles-ci semblent donc acquises de longue date et se perpétuer. Il paraît vraisemblable que l'exposition répétée aux rayons X pendant de nombreuses années et dont la radiodermite est le témoin, a créé, au niveau de certaines cellules souches de territoires lymphopoïétiques, des désordres permanents.

(*) Séance du 28 octobre 1964.

(1) M. A. BENDER et P. C. GOOCH, *Rad. Res.*, 16, 1962, p. 44.
(2) M. A. BENDER et P. C. GOOCH, *Rad. Res.*, 18, 1963, p. 389.
(3) K. E. BUCKTON, P. A. JACOBS, W. M. COURT BROWN et R. DOLL, *Lancet*, 2, 1962, p. 676.
(4) J. DE GROUCHY, M. LAMY et M. ROUBIN, *Ann. Pédiat.*, 39, 1963, p. 188.
(5) J. DE GROUCHY, G. VALLÉE et M. LAMY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 278.
(6) P. S. MOORHEAD, P. C. NOWELL, W. J. MELLMAN, D. M. BATTIPS et D. A. HUNGERFORD, *Exp. Cell. Res.*, 20, 1960, p. 613.
(7) J. RUFFIE, R. BIERME, A. M. SALLES-MOURLAN et P. COLOMBIES, *Nouv. Rev. franç. Hémat.*, 4, 1964, p. 551.
(8) I. M. TOUGH, K. E. BUCKTON, A. G. BAIKIE et W. M. COURT-BROWN, *Lancet*, 2, 1960, p. 849.
(9) M. TUBIANA et J. DUTREIX, in *Bases physiques de la Radiothérapie et de la Radiologie*, Masson et Cie, Paris, 1963.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Laboratoire de Biologie cellulaire et Section Médico-Sociale.)

CYTOLOGIE. — *Observations sur l'ultrastructure des plaquettes vitellines chez la Grenouille agile* (Rana dalmatina *Bon.*). Note (*) de MM. **Philippe Gendre** et **Roger Cambar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des recherches sur l'ultrastructure du pronéphros chez l'embryon de la Grenouille agile, nous ont conduits à étudier les plaquettes vitellines au microscope électronique. Les tissus sont fixés selon la méthode de Palade (2 h à 0°C); les coupes sont contrastées par l'acétate d'uranyle.

Au stade de bourgeon caudal, les cellules du pronéphros contiennent de très nombreuses plaquettes vitellines. Leur nombre, leur taille et leur orientation sont variables. Néanmoins, leur nombre décroît progressivement au cours de l'embryogenèse, conséquence de leurs diverses utilisations par la cellule (par exemple, transformation en mitochondries) (Gendre, 1963) (1). Leur évolution et leurs transformations font l'objet d'un autre travail; cette Note ne s'intéresse qu'à leur ultrastructure.

Toutes les plaquettes vitellines ont la forme d'un corps ovoïde, peu épais, dont le grand axe mesure de 1 à 6,5 μ et le petit axe de 0,4 à 4 μ. Le plus souvent, la longueur du grand axe est 1,5 à 2 fois plus grande que celle du petit. La plaquette est entourée par une membrane limitante très mince, dont l'observation, très difficile, n'est possible qu'à de très forts grossissements et grâce à son décollement occasionnel et partiel, en des régions peu étendues. Pour cette raison, sa présence restait encore incertaine ou non signalée.

Le corps de la plaquette est constitué de deux éléments distincts : une zone centrale dense et une zone externe moins dense. La zone externe est composée de granules agglomérés en désordre, de 140 à 150 Å de diamètre et fortement osmiophiles. Leur forte basophilie, leur taille et leur évolution lors de la transformation de la plaquette les font assimiler à des ribosomes. En effet, dès que la plaquette commence à être digérée, cette zone externe se dissocie d'abord, libérant individuellement dans le cytoplasme les granules qui la constituent. L'existence de RNA en quantité très variable a déjà

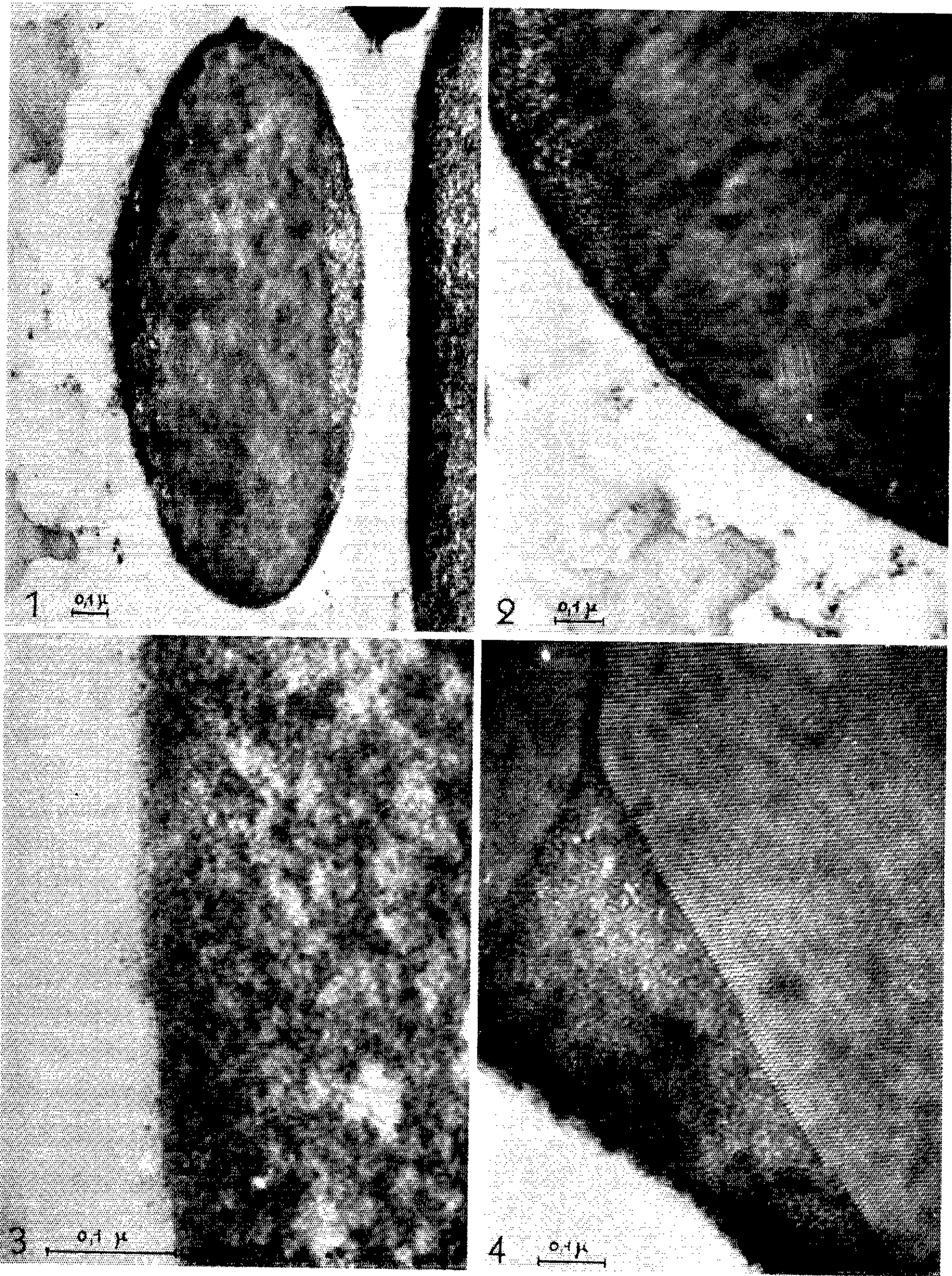
Explication des Figures.

Fig. 1. — Plaquette vitelline. On distingue les trois constituants : membrane, zone granuleuse périphérique, nucléus central cristallin (G × 52 000).

Fig. 2. — Idem. (G × 72 000).

Fig. 3. — Plaquette vitelline : zone granuleuse périphérique (G × 192 000).

Fig. 4. — Plaquette vitelline : zone granuleuse périphérique et nucléus central cristallin (G × 104 000).


1
0,1 µ
2
0,1 µ
3
0,1 µ
4
0,1 µ


5
0,1 μ
6

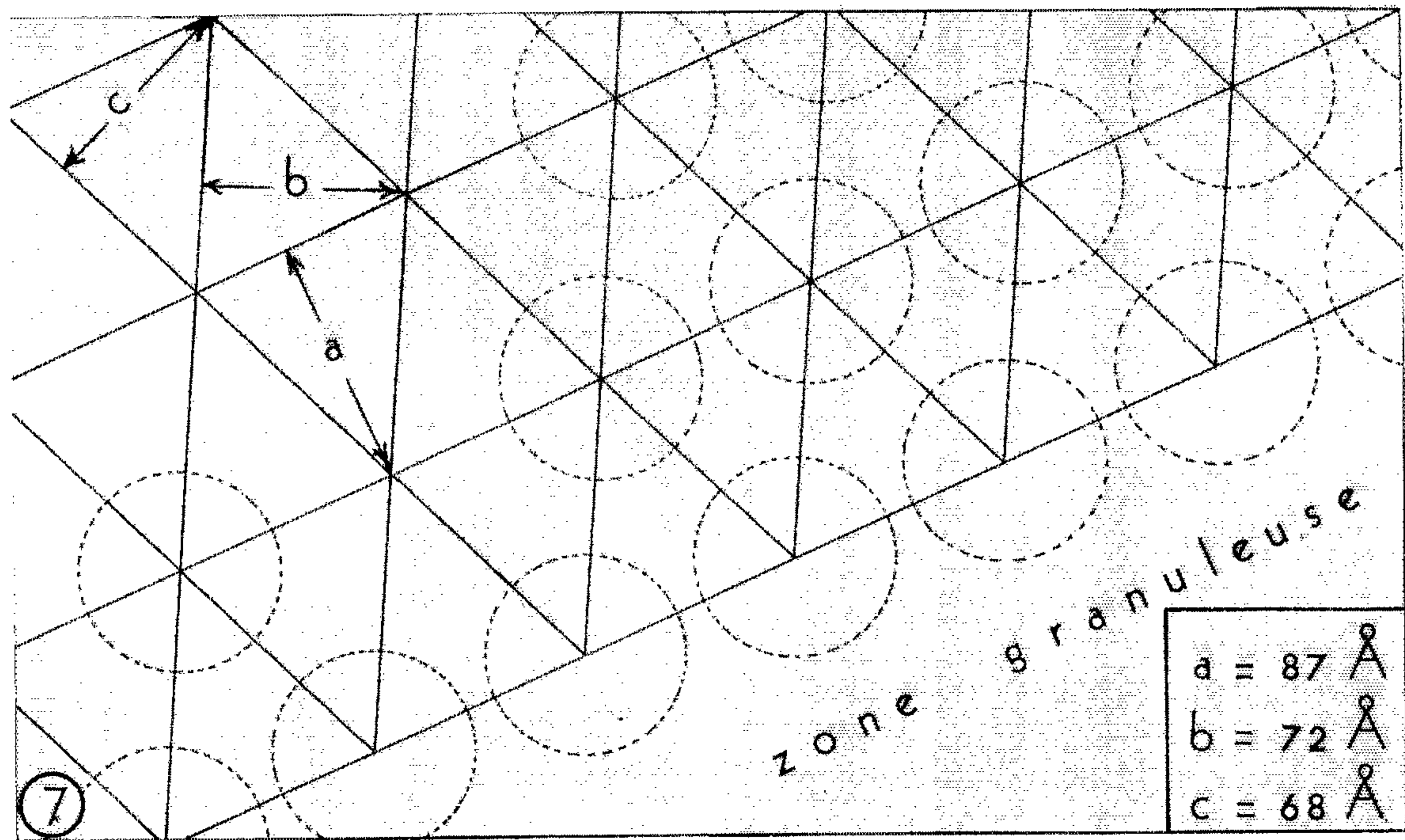

c
b
a
zone granuleuse
a = 87 Å
b = 72 Å
c = 68 Å
7

Fig. 5. — Nucléus central cristallin montrant la disposition régulière des molécules de lipoprotéines (G × 338 000).

Fig. 6. — « Lamelle concentrique » observée lors de la dégénérescence de la plaquette vitelline et conservant l'alignement moléculaire typique du nucléus central cristallin (G × 172 000).

Fig. 7. — Essai de représentation schématique de la disposition des molécules dans un plan (à partir de la figure 5). *a, b, c* : distances réticulaires.

été décelée dans le vitellus, dans les plaquettes vitellines en particulier [Brachet, 1950; Panijel, 1950 (2); Ringle, 1960 (3)]. Cette teneur en RNA pourrait être expliquée, semble-t-il, par la présence de ces granules de la zone externe. Nous n'avons pas observé de structures fibreuses dans cette zone, comme Ward l'a signalé chez *Rana pipiens* (1962) (4).

La zone centrale possède l'aspect d'un réseau cristallin, composé de particules d'apparence sphérique, très régulièrement disposées. Ce type d'arrangement spatial moléculaire a déjà été observé dans des structures diverses et, plus particulièrement, dans le vitellus de quelques espèces animales. Chez la Grenouille agile, nous avons réussi à apporter des résultats nouveaux par des mesures précises concernant ces particules et leurs relations spatiales. Les particules globulaires ont un diamètre de 75 Å environ. Elles sont régulièrement alignées sur trois séries de droites parallèles, dont l'orientation est définie par la mesure des trois angles qu'elles forment. Cette orientation est relativement fixe, puisque les valeurs angulaires mesurées ne font apparaître qu'une faible variabilité. Elles appellent, néanmoins, deux remarques intéressantes. D'une part, la valeur de l'un de ces angles est toujours nettement différente de celle des deux autres qui sont, au contraire, assez voisines (par exemple, 47 et 64-69°; 50 et 65-65°). D'autre part, la valeur mesurée pour un certain nombre d'entre eux se rapproche de 60°, valeur type rencontrée dans un réseau plan qui serait de symétrie hexagonale.

Chacune de ces remarques nécessite un commentaire, en particulier sur la précision des mesures effectuées. On pourrait supposer l'existence fortuite d'une légère déformation lors de l'exécution des coupes, par compression unidimensionnelle du bloc d'inclusion. Pour éviter cette cause d'erreur, les mesures ont été nombreuses et effectuées sur des préparations variées et sur des cristaux ne présentant aucune dislocation. Si de très rares variations angulaires ont pu être constatées à l'intérieur d'un même cristal, elles ont toujours été infimes, strictement localisées, et indépendantes de l'orientation de toute déformation éventuelle affectant l'objet sectionné. Plus simplement elles peuvent être provoquées par la plasticité éventuelle du cristal.

D'autre part, la valeur des mesures angulaires pourrait faire penser à un réseau cristallin de structure hexagonale, dont la parfaite symétrie (angles égaux de 60°), serait masquée par l'incidence variable du plan

de coupe. En effet, ce dernier devrait idéalement passer par le centre géométrique de trois molécules globulaires pour que soit observée la structure hexagonale typique et la probabilité d'obtention d'un tel plan paraît singulièrement faible. Néanmoins, le fait que l'un des angles soit *toujours* inférieur à 60° et *toujours* différent des deux autres de façon significative, n'autorise pas une telle affirmation, mais suggère une interprétation de cette structure asymétrique. A l'angle le plus petit fait face le côté le plus court, c'est-à-dire la distance la plus courte entre les centres de deux molécules voisines (période). A l'angle le plus petit correspond également la distance réticulaire la plus grande (*fig.* 7, *a*). Il convient alors de remarquer que cette distance intermoléculaire la plus faible qui devrait traduire, semble-t-il, l'existence des liaisons chimiques les plus fortes entre macromolécules) se mesure sur la bande dont l'orientation est parallèle à la zone externe de la plaquette. On peut ainsi tenter d'expliquer la formation et aussi la persistance parfois durable, des « lamelles concentriques » typiques, formées d'une ou parfois deux bandes de molécules et observées lors de la dégénérescence des plaquettes. En effet, la rupture entre les macromolécules devrait s'effectuer plus facilement aux niveaux où les liaisons intermoléculaires paraissent être les plus faibles. Les modalités de la digestion graduelle des plaquettes vitellines trouveraient ainsi un essai d'explication.

Ces remarques nous inclinent à penser que le nucleus cristallin ne possède pas une symétrie typiquement hexagonale (qui ne permettrait pas une telle interprétation) mais seulement pseudo-hexagonale, laquelle, par une légère asymétrie unidirectionnelle ferait apparaître des liaisons intermoléculaires plus fortes dans une direction privilégiée (ce qui autoriserait l'interprétation proposée). Dès lors, compte tenu des très faibles erreurs de mesure possibles, un tel système cristallin prend l'aspect d'un système orthorhombique.

Les résultats sont plus clairs en ce qui concerne la mesure de la périodicité des bandes de macromolécules. Celles-ci sont distantes de 68, 72 et 87 Å selon la bande d'origine choisie. Ces nombres sont très voisins de ceux récemment obtenus chez diverses espèces animales, par plusieurs auteurs, ceux-ci ne donnant qu'une seule mesure : 85 Å pour les corps vitellins de la Planorbe (Favard et Carasso, 1958) ([5]), 70 Å pour les plaquettes vitellines de *Triturus irridescens* (Wischnitzer, 1957) ([6]) et de *Rana esculenta* (Lanzavecchia et Le Coultre, 1958) ([7]), 72 Å pour celles de *Triturus pyrrhogaster* [Karasaki et Komoda, 1958 ([8]); Karasaki, 1959 ([9])], 75 Å (Ringle, 1960) et 70 à 85 Å (Ward, 1962), en ce qui concerne *Rana pipiens*. Ainsi, chez les Amphibiens en particulier, toutes les mesures effectuées possèdent des valeurs très voisines. Désormais, il devient possible de conclure qu'il s'agit d'une valeur constante à laquelle pourrait être attribuée une signification plus générale, surtout si elle peut être retrouvée dans des groupes zoologiques différents de ceux où elle a été déjà observée (Amphibiens et Mollusques).

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) PH. GENDRE, *Thèse 3e Cycle*, Bordeaux, 1963.
(2) S. PANIJEL, *Biochem. Biophys. Acta*, 5, 1950, p. 343.
(3) D. A. RINGLE, *Thesis*, New York University, New York, 1960.
(4) R. T. WARD, *J. Cell Biol.*, 14, 1962, p. 303 et 309.
(5) P. FAVARD et N. CARASSO, *Arch. Anat. Micr.*, 47, 1958, p. 211.
(6) S. WISCHNITZER, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 1040.
(7) G. LANZAVECCHIA et A. LE COULTRE, *Arch. Ital. Anat. e Embriol.*, 63, 1958, p. 445-458.
(8) S. KARASAKI et T. KOMODA, *Nature*, 181, 1958, p. 407.
(9) S. KARASAKI, *Embriologia*, 4, 1959, p. 247.

*(Centre de Microscopie électronique
de la Faculté des Sciences de Bordeaux
351, Cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CYTOLOGIE. — *Modifications ultrastructurales de l'adénohypophyse tumorale après radiothyroïdectomie.* Note (*) de MM. **Claude Théret** et **Henri Renault**, transmise par M. Léon Binet.

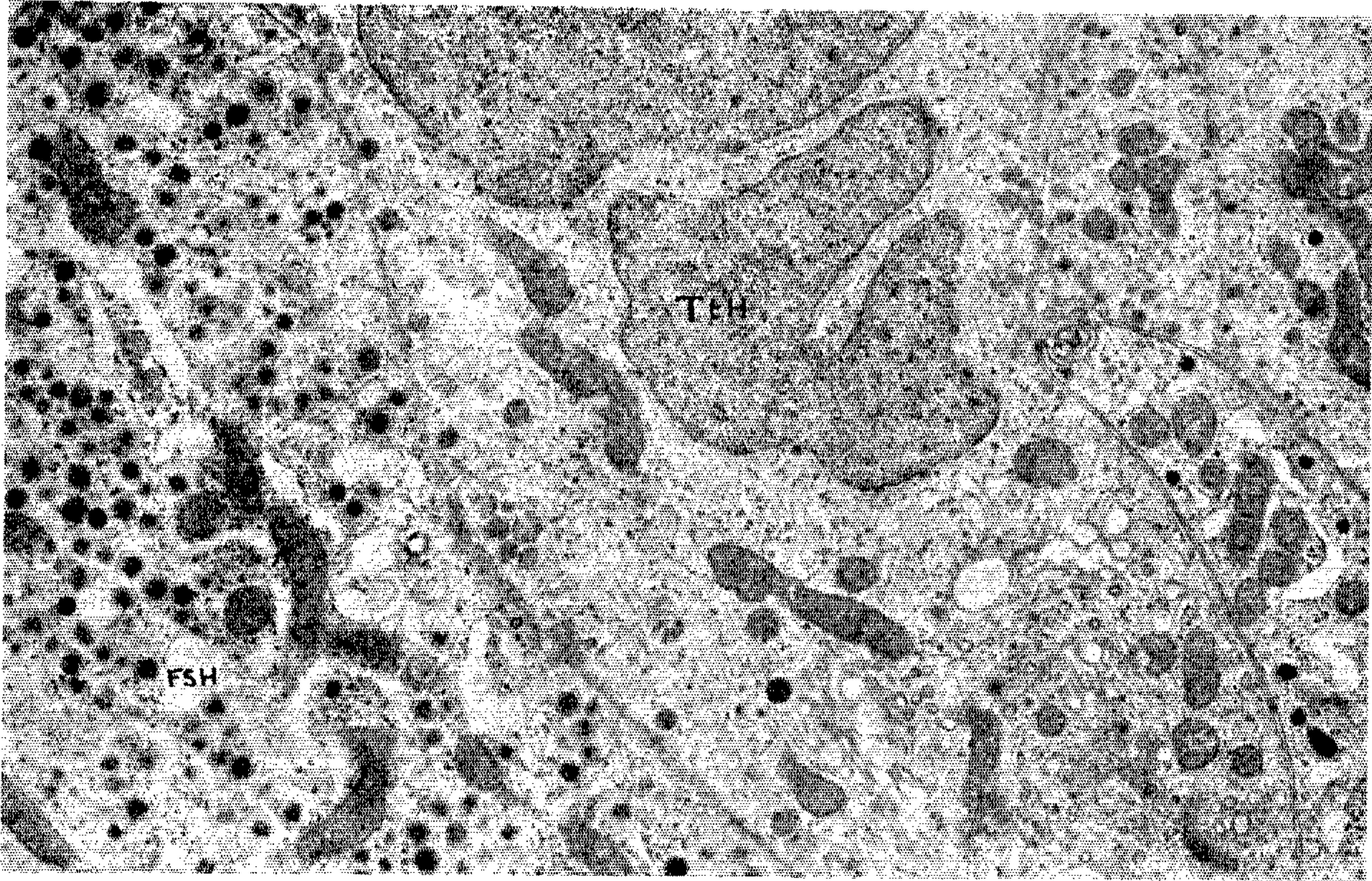
Notre étude au microscope électronique de l'adénohypophyse chez la Souris recevant du radioiode (^{131}I) a pour but de mieux connaître l'ultrastructure de la lignée cellulaire thyréotrope ainsi que le mode cytologique d'apparition et d'évolution des cellules tumorales après radiothyroïdectomie.

80 souris de souche C 57 black ont reçu en deux fois 100 μCi d'iode (^{131}I). 40 animaux ont été sacrifiés de six semaines à un an après la double injection intrapéritonéale. La plupart des hypophyses ont été fixées au liquide de Palade, montées en Epon, coupées au microtome L. K. B. et examinées sur Elmiskop Siemens. Les figures sont au grandissement final × 10 000. Les thyroïdes ainsi que les hypophyses restantes ont été contrôlées par les méthodes histologiques et histochimiques usuelles.

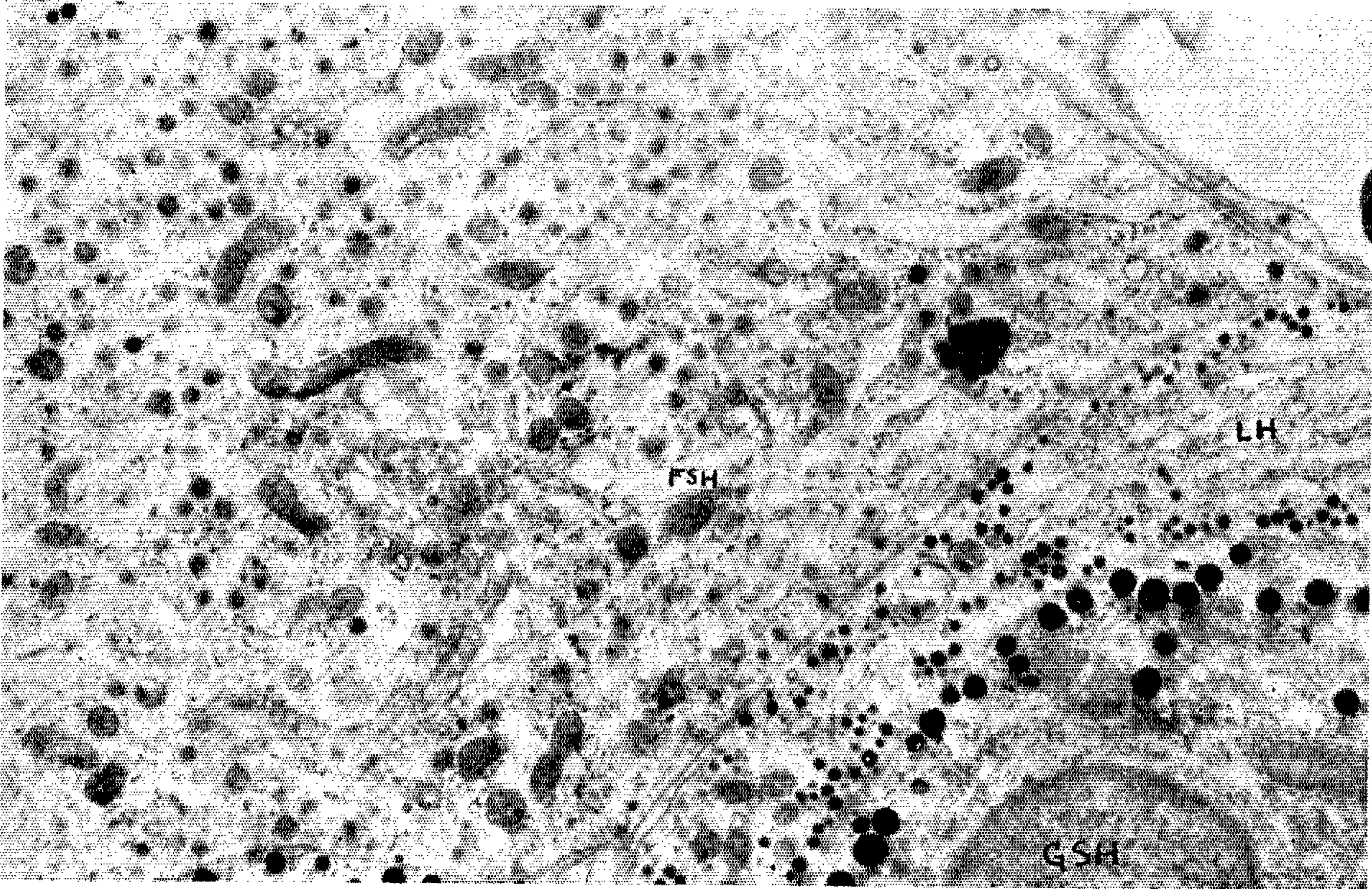
Les modifications de l'adénohypophyse peuvent être divisées en deux périodes distinctes. La première période correspond aux effets de la thyroïdectomie dont les conséquences à ce niveau entraînent une hypertrophie avec hyperplasie de territoires à cellules thyréotropes (TtH). L'étalement cytoplasmique, la disparition progressive des granulations spécifiques après une phase d'hypertrophie de l'appareil de Golgi, ainsi que l'aspect encoché puis dégénératif du noyau sont les marques cytologiques de l'hypersollicitation de cette lignée par la thyroïde bloquée (*fig.* 1).

Mais il est important de noter que l'adénomatose et l'hypertrophie ne portent pas seulement sur ce type cellulaire. Les deux autres lignées riches en glycoprotéides (réaction PAS positive sur les coupes histologiques de contrôle) et donnant naissance aux hormones gonadropes (FSH et LH) subissent également une stimulation marquée tout particulièrement pour les cellules FSH (*fig.* 2). Accessoirement, une stimulation fonctionnelle de la lignée somatrope (GSH) est constatée mais sans altération cellulaire ni dégénérescence.

A la suite de ces phénomènes préliminaires de durée variable, les territoires de cellules dégénératives font place à des foyers de régénération à petites cellules non différenciées, à rapport nucléo-cytoplasmique élevé, sans granulations spécifiques à chondriome très riche, à disposition en plages monotones (*fig.* 3) (aspect d'adénomes chromophobes en histologie de contrôle). Leur évolution se fait de deux manières, ou bien elles subissent la sollicitation thyroïdienne et évoluent vers le type cellulaire thyréotrope pour aboutir à la cellule type de thyroïdectomie ou bien, au cours de cette différentiation, elles dévient vers un type cellulaire malin.

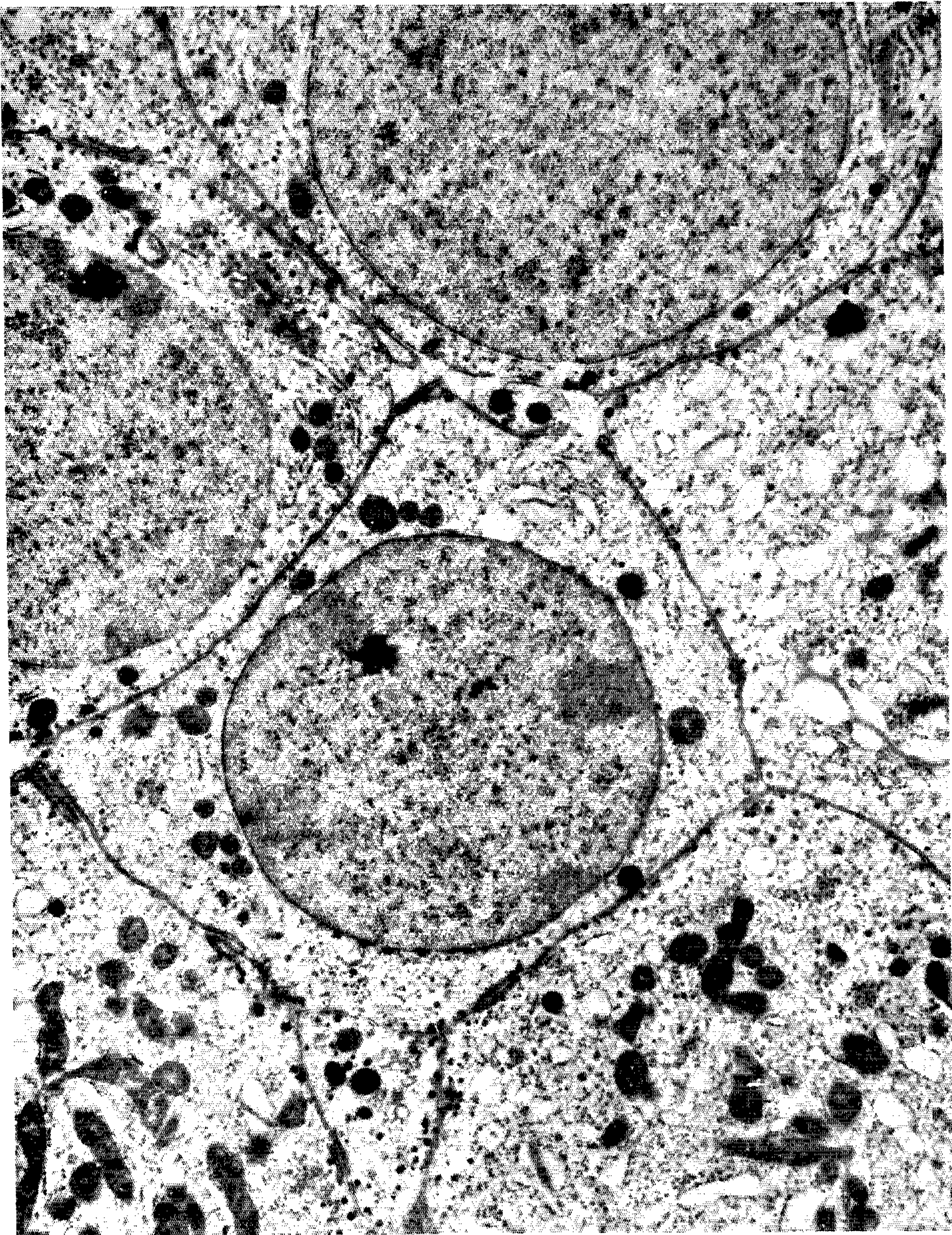


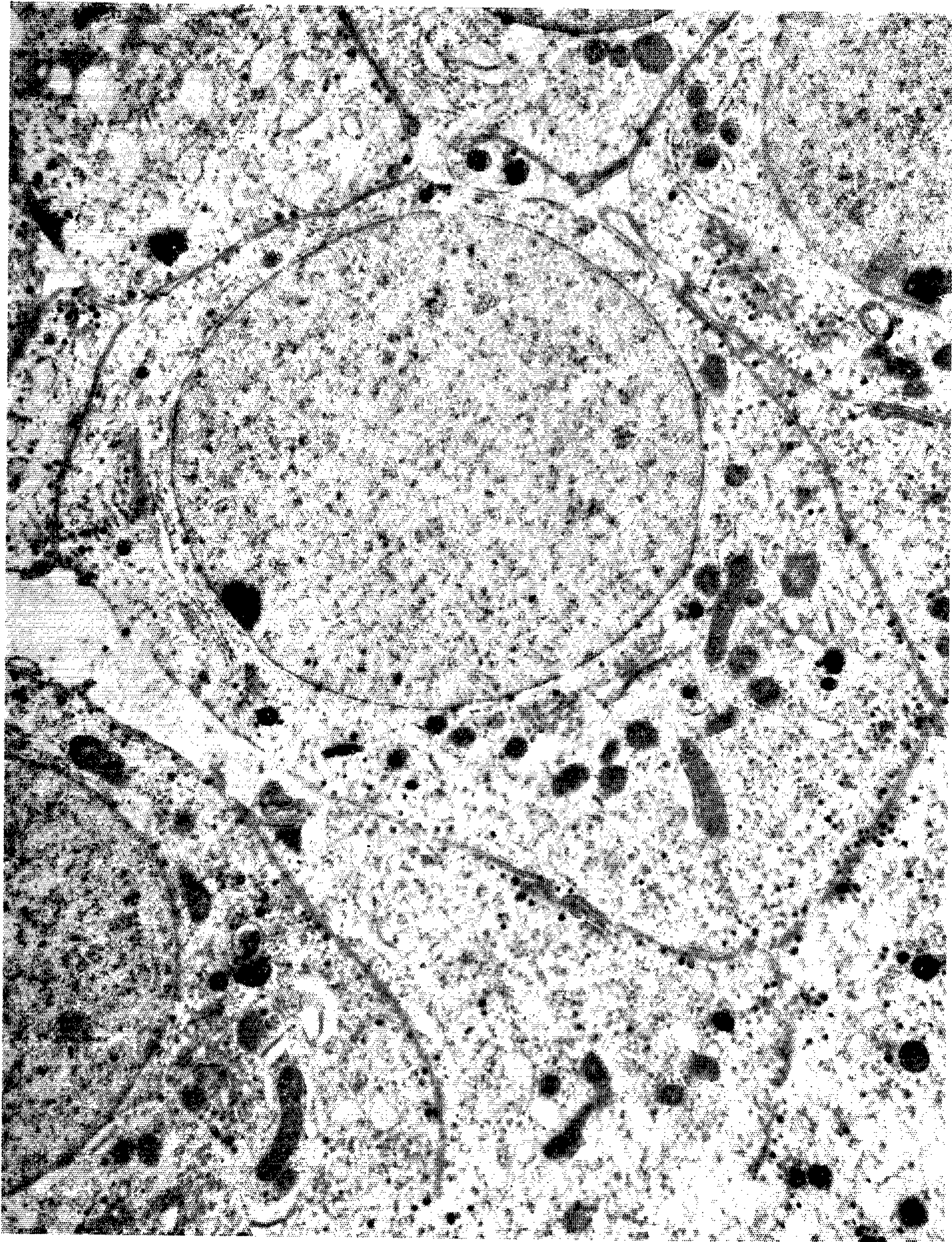
1



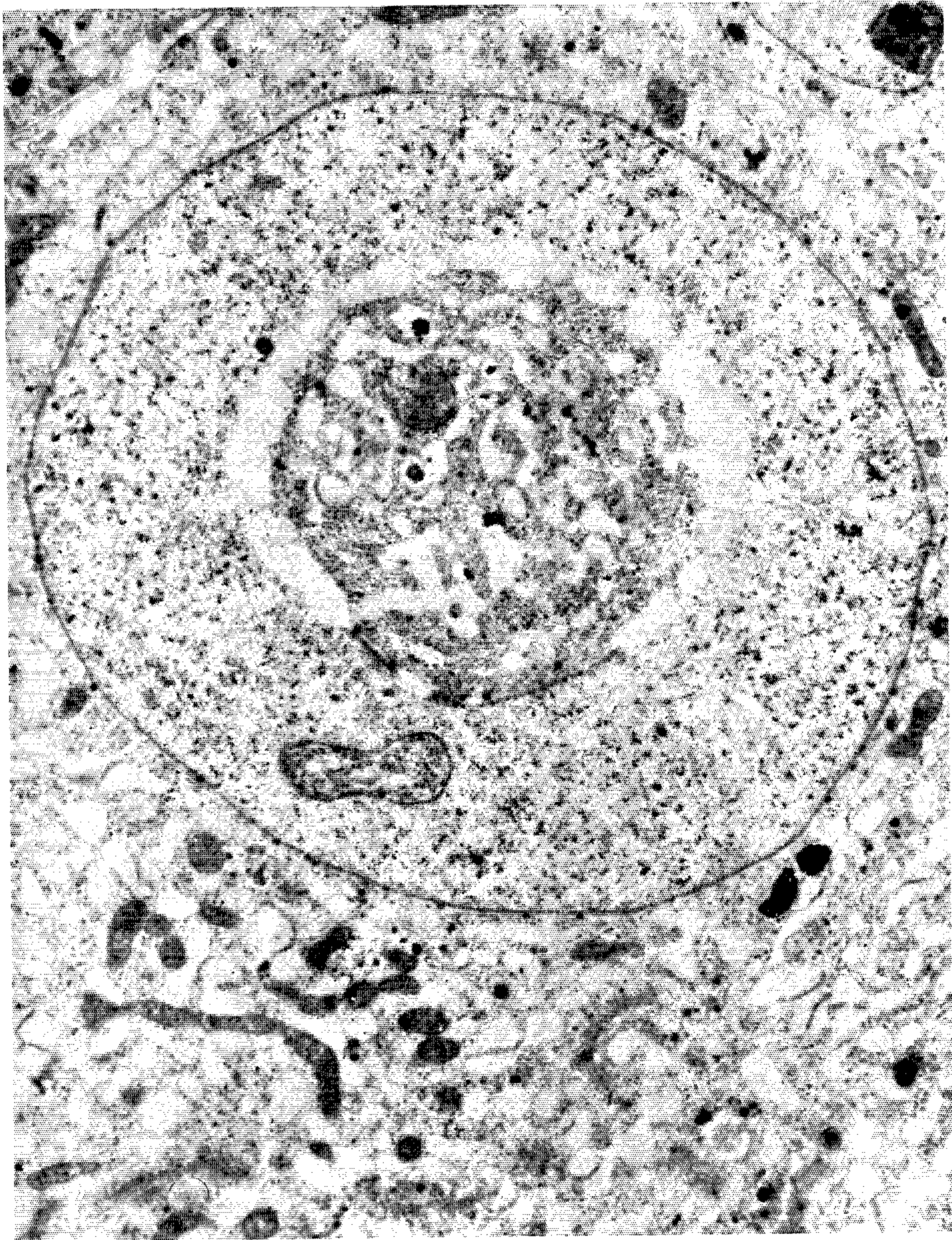
2

3





4



5

Dans un premier stade, le noyau restant sphérique et d'aspect normal — avec un ou plusieurs nucléoles marginaux actifs —, la cellule étale son cytoplasme dans lequel des granulations de densité, de taille et de répartition identiques à celles de cellules TtH normales sont présentes (*fig.* 4).

Dans un second stade, le noyau s'hypertrophie, subit de nombreuses invaginations et se montre le siège de monstruosités diverses (*fig.* 5). Le cytoplasme étalé présente un réticulum endoplasmique à cisternæ dilatées, un chondriome dégénératif avec dépôts divers entre les crêtes mitochondriales, disparition progressive des grains de type TtH et apparition de dépôts et d'enclaves aberrants d'aspects très variables.

Il est important de retenir que le processus de cancérisation peut intéresser à un degré plus faible les deux autres types cellulaires riches en glycoprotéides mais surtout les cellules FSH. Cependant le pourcentage de tels éléments est toujours bas par rapport aux cellules d'aspect thyréotrope.

Ces premières constatations permettent de confirmer l'identification de la cellule thyréotrope en microscopie électronique. Elles montrent aussi que le processus dégénératif initial ou de cancérisation secondaire concerne surtout la cellule thyréotrope mais, qu'à une parenté de constitution biochimique des cellules PAS positives, correspond une sensibilité commune — bien qu'inégale — à la cancérisation.

Des études actuellement en cours essaient de préciser en quoi les différenciations morphologiques de cellules chromophobes malignes vers des cellules TtH tumorales sont corrélatives ou non de taux élevés ou faibles de la secrétion d'hormone thyréotrope des diverses tumeurs obtenues et suivies par greffes successives.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) M. G. Farquar et J. Furth, *Amer. Pathol.*, 35, 1959, p. 3.

(2) J. Furth et B. Messier, *Experimental Thyrotopic and thyroid Tumors* (étude communiquée par les auteurs).

(3) M. Lundin et U. Schelin, *Light and Electron Microscopic Studies on Thyrotrophic pituitary adenomas in the mouse* (*Lab. Invest.*, 13, 1964, p. 62-68).

(*École Pratique des Hautes Études,*
Laboratoire de Cytopathologie des Ultrastructures Endocrines,
4, av. de l'Observatoire, Paris.)

CYTOLOGIE. — *Étude des chromosomes de* Bos indicus. Note (*) de Mme **Josette Monnier-Cambon**, présentée par M. Clément Bressou.

L'étude des chromosomes des cellules épithéliales de rein de *Bos indicus* faite au cours des dix analyses effectuées respectivement pour deux fœtus mâles et trois fœtus femelles, a montré un nombre modal de 60 chromosomes, soit 58 autosomes et 2 gonosomes, tous acrocentriques sauf le gonosome X qui est de nature sub-médiane.

La présente Note a pour objet l'étude caryotypique de zébus de l'espèce *Bos indicus*, de la famille des *Bovidæ*, sous-ordre des Ruminants ou Sélénodontes, ordre des *Ungulata* [1].

Matériel. — Le matériel cellulaire est fourni par des reins de fœtus bovins (5 à 6 mois environ), de race Gobra, race existant au Sud du fleuve Sénégal. Elle fait partie de l'ensemble des zébus à longues cornes, élevés par les peuls dans l'Ouest africain.

Technique préparatoire. — 1° *La suspension cellulaire*. — Les reins de fœtus bovins, prélevés aseptiquement, sont décapsulés. La substance corticale, hachée finement à l'aide d'un bistouri, est lavée trois fois au P. B. S. [2] et soumise à l'action d'une solution de trypsine Difco (1 : 250) à 3 ‰ dans du Hanks B. S. S. [3].

Après 20 mn d'action à la température du laboratoire, la solution de trypsine est renouvelée et la trypsination se poursuit pendant 5 h à + 4°. La préparation est centrifugée à 1000 t/mn pendant 5 mn. Le culot cellulaire est lavé et mis en suspension à raison de 1 volume pour 250 dans du Hanks L. A. Y. E. [4] additionné de 10 % de sérum de veau ainsi que des antibiotiques habituellement utilisés. La suspension cellulaire est répartie en tubes de Leighton à la dose de 2 ml. Les tubes sont placés à l'étuve à 37°.

2° *Les chromosomes*. — 48 h après la mise en culture, les tubes reçoivent un milieu neuf (1 ml au lieu de 2) dont la teneur en sérum a été augmentée (20 %) et, 16 h après, ils sont soumis à l'action de la colchicine [5]. Deux gouttes d'une solution de colchicine à 0,4 ml % sont ajoutées au milieu pour un temps de contact de 4 h à étuve à 37°. La dispersion des chromosomes par éclatement des cellules est obtenue par l'action de 1 ml d'un mélange réchauffé à 37° d'eau distillée (5 ml), d'eau physiologique (1 ml) et de hyaluronidase (1,5 ml) pendant 30 mn. La nappe cellulaire fixée au carmoy (alcool absolu, chloroforme, acide acétique) subit une hydrolyse dans un bain-marie à 60°, en présence d'acide chlorhydrique normal avant d'être colorée au bleu de toluidine.

Résultats. — L'examen des dix cartes chromosomiques mâles (*fig.* 1) et femelles (*fig.* 2) obtenues par l'analyse des cellules épithéliales de rein de *Bos indicus*, effectuée sur deux fœtus mâles et trois fœtus femelles,

met en évidence un nombre modal de 60 chromosomes, soit 58 autosomes et 2 gonosomes.

Ces chromosomes présentent une morphologie identique et ne peuvent être distingués que par la taille. Sur certaines planches et sur un chromo-

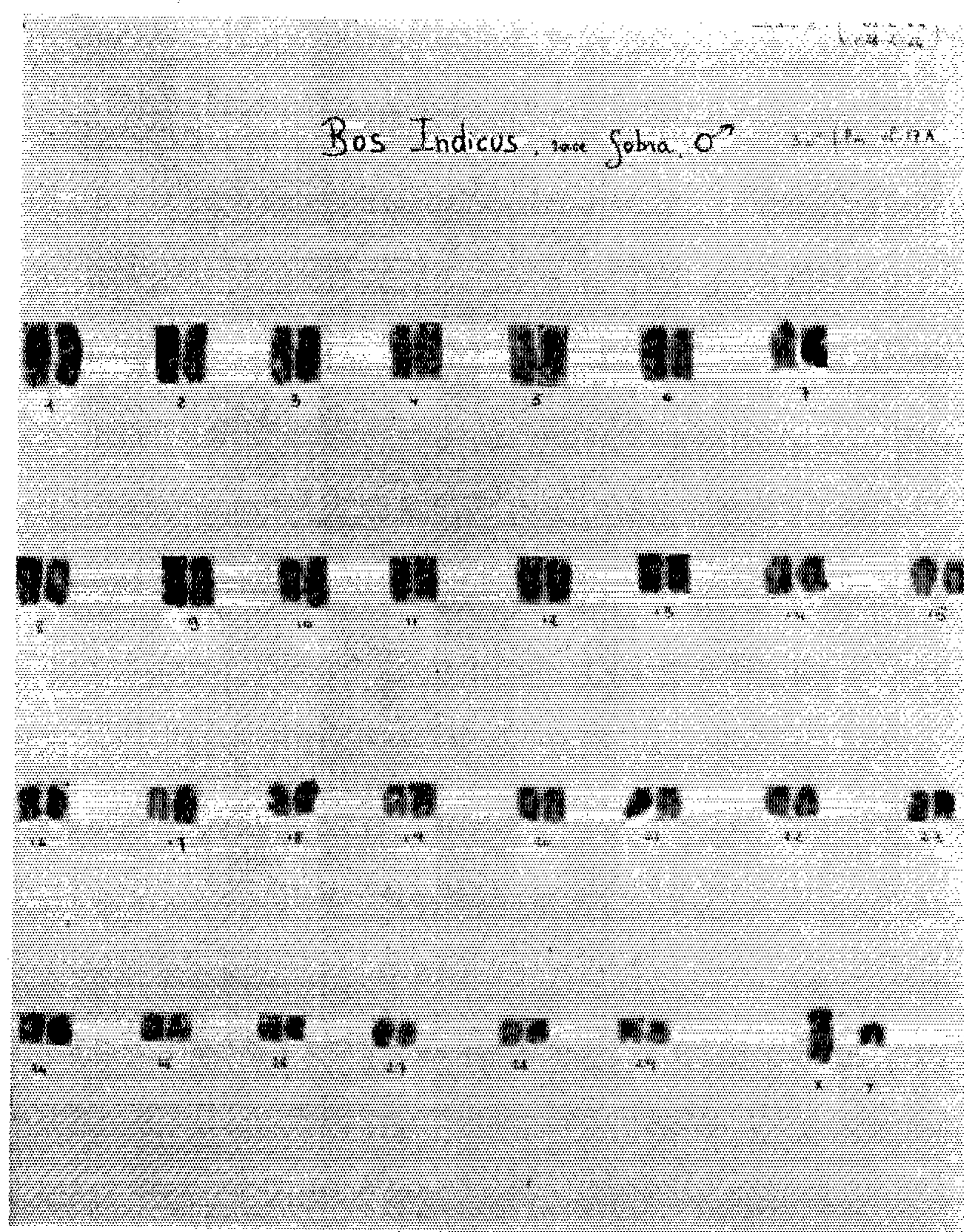


Fig. 1.

some d'un groupe, on note la présence de satellites; mais ce caractère étant inconstant, ils ont donc été classés par taille décroissante. Il est impossible de différencier des groupes puisque aucun n'a de caractère particulier. Seul le gonosome X est sub-médian. Il est de grande taille et se classe tout de suite après la 1re paire. Le gonosome Y, acrocentrique, est le plus petit des autosomes et se place aussitôt après la 29e paire. Les autosomes sont tous acrocentriques et leurs bras sont, dans l'ensemble, remarquablement droits.

Discussion. — Parmi les travaux rapportant des observations sur le nombre des chromosomes des animaux domestiques et en particulier des bovins, deux ont été principalement retenus.

Ulbrich et Wiegand ([6]) à l'occasion de recherches sur la leucémie ont mis en évidence, dans les globules blancs de bovins normaux, de 56 à 62 chromosomes.

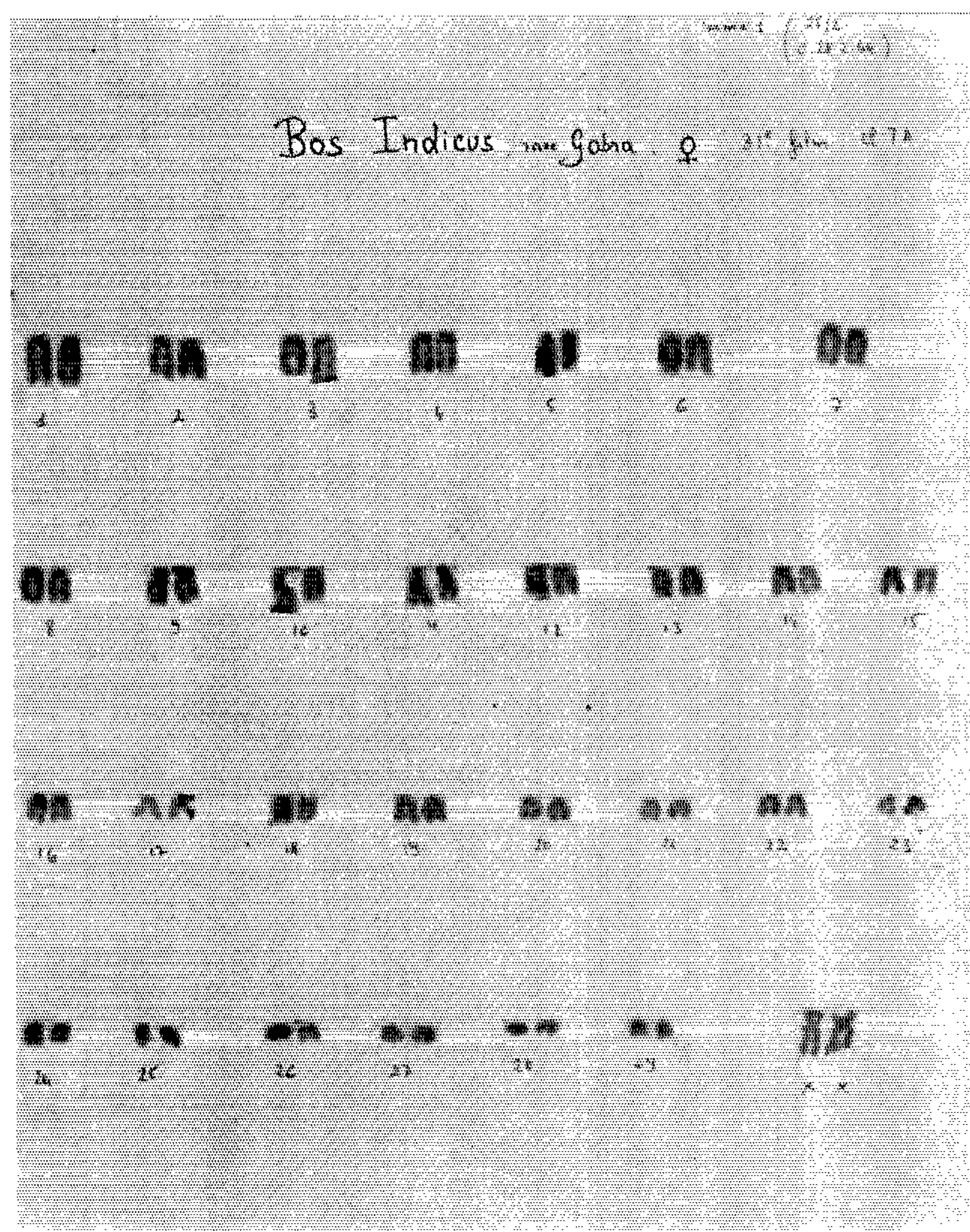


Fig. 2.

Sasaki et Makino ([7]) ont étudié les chromosomes des cellules somatiques de *Bos taurus*. Ils donnent un nombre modal de 60 chromosomes parmi lesquels, seul, le chromosome X est de nature sub-médiane.

Les résultats de l'étude des chromosomes de *Bos indicus* sont en accord avec les conclusions de ces auteurs, le nombre modal $2n$ étant de 60.

Ils sont tous acrocentriques sauf le chromosome sexuel X qui est submédian. Le chromosome Y acrocentrique est le plus petit ([8]).

(*) Séance du 16 novembre 1964.

([1]) P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, XII.

([2]) P. B. S. : solution de tampon de phosphate (Dulbecco).

([3]) B. S. S. : solution équilibre de sels.

([4]) L. A. Y. E. : Lactalbumine hydrolysée extraite de levure.

([5]) Technique pratiquée au Laboratoire d'Hygiène, Faculté de Médecine.

([6]) F. Ulbrich et D. Wiegand, *XVIIe Congrès mondial vétérinaire*, 1, 1963, p. 459-463.

([7]) M. S. Sasaki et S. Makino, *J. Heredity*, 53, 1962, p. 157-162.

([8]) Le Professeur Baylet et Mme Grattepanche nous ont conseillée et aidée.

(*Laboratoire National de Recherches vétérinaires,*
B.P. 2057, *Dakar-Hann, Sénégal*
et *Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire*
des Pays tropicaux.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Une substance diffusible émanée des organes mésodermiques dorsaux attire les cellules germinales situées dans l'endoderme; démonstration expérimentale chez le Crapaud commun,* Bufo Bufo *L.* Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Amphibiens Anoures, les cellules germinales, primitivement situées au sein du massif endodermique de la neurula, se déplacent progressivement en direction dorsale. A la fin de cette migration, elles traversent le mésentère dorsal et viennent coloniser les crêtes génitales.

Dans une série de publications antérieures, nous avons démontré que cette migration dépend de la présence des organes mésodermiques dorsaux : myotomes de la musculature axiale, corde dorsale, uretères primaires. Si l'ablation de la corde dorsale et des uretères primaires provoque une forte réduction du nombre des cellules germinales subissant la migration ([1]), la greffe sous-ectodermique de ces mêmes organes est suivie de la migration atypique de nombreuses cellules germinales qui viennent s'accoler au greffon ([2]). D'autre part, l'ablation de la totalité des organes mésodermiques dorsaux a pour conséquence l'absence de toute migration des cellules germinales, tandis que l'ablation sub-totale a pour effet d'empêcher la plupart des cellules germinales d'émigrer en direction dorsale, et seules quelques-unes sont retrouvées à proximité des fragments de somites subsistant ([3]).

L'ensemble de ces résultats prouve l'importance du rôle joué par l'ensemble des organes mésodermiques dorsaux et, en outre, suggère l'existence d'une substance attractive émanée de ceux-ci, laquelle exercerait son effet à distance sur les cellules germinales.

Pour tenter de prouver l'existence de cette substance hypothétique, nous avons effectué la greffe de fragments d'agar imprégnés d'un broyat d'organes mésodermiques dorsaux sur des embryons dépourvus de ces mêmes organes. Si le broyat contient une substance attractive, les cellules germinales doivent émigrer vers le greffon d'agar implanté.

Matériel et techniques. — Les expériences ont été effectuées chez les embryons du Crapaud commun, *Bufo Bufo* L., au stade du bourgeon caudal, stade II_{13} ([4]).

On prépare d'abord l'embryon porte-greffe. Après section transversale des organes dorsaux en arrière des vésicules otiques, on excise totalement ces organes après les avoir délicatement décollés du toit endodermique de l'archentéron (*fig.* A). Un lambeau d'ectoderme ventral prélevé sur un autre embryon est utilisé pour obturer la plaie.

Les organes dorsaux sont ensuite prélevés (*voir* ci-dessous), en vue de préparer le greffon d'agar imprégné. Au nombre d'une centaine environ, ces organes sont rassemblés dans un petit tube de verre et mélangés à de la poudre d'émeri soigneusement lavée. On ajoute un volume égal de liquide physiologique de Flickinger. On broie le tout pendant une dizaine de minutes, à l'aide d'un pilon de verre. Après centrifugation, le liquide surnageant est déposé sur de très petits fragments de fibres desséchées d'agar; ceux-ci constituent les greffons, qui sont implantés sous l'ectoderme ventral de l'embryon.

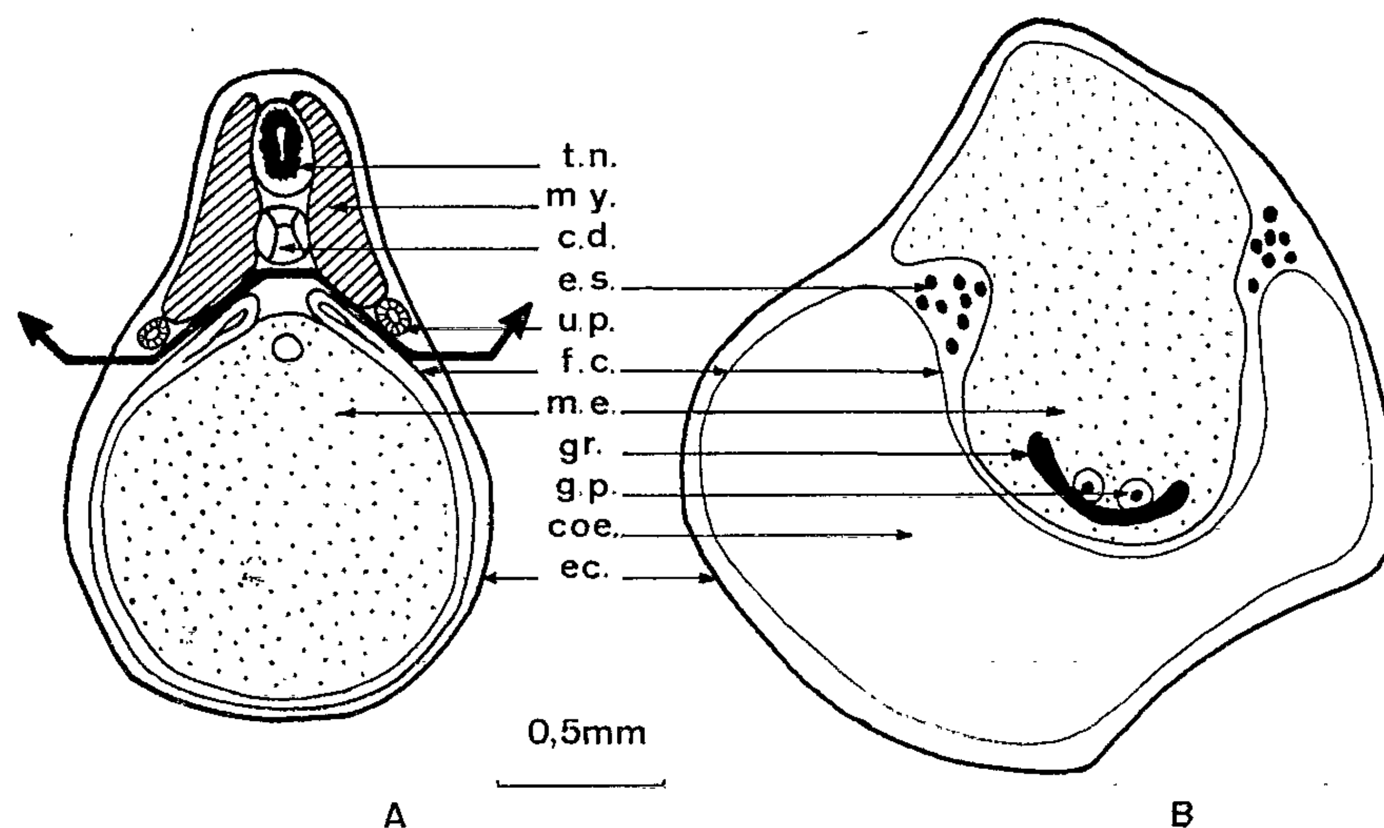


Fig. A. — Coupe transversale d'un embryon (stade II_{13}).

La région située au-dessus du trait épais est prélevée en vue de la préparation du broyat.

Fig. B. — Résultat. Coupe transversale d'un embryon ayant subi l'ablation totale des organes dorsaux et l'implantation d'un greffon d'agar imprégné d'un broyat de ces mêmes organes.

c. d., corde dorsale; *cœ*, cœlome; *ec*, ectoderme; *e. s.*, éléments sanguins; *f. c.*, feuillets cœlomiques; *g. p.*, gonocytes primordiaux; *gr*, greffon; *m. e.*, massif endodermique; *my*, myotome; t. n., tube nerveux; u. p., uretère primaire.

Les animaux témoins sont constitués d'une part, par des embryons normaux (T_1) possédant l'intégralité de leurs organes mésodermiques dorsaux; d'autre part, par des embryons (T_2) ayant subi l'ablation totale de ces organes; enfin, par des embryons (T_3) ayant subi l'ablation totale des organes dorsaux et l'implantation d'un greffon d'agar imprégné seulement de liquide physiologique.

La cicatrisation est rapide, mais le greffon est parfois expulsé. La fixation histologique est pratiquée 10 à 12 jours plus tard.

RÉSULTATS. — 1° *Examen des animaux témoins.* — Les larves T_1 possèdent un aspect normal et des crêtes génitales pourvues d'environ 25 cellules germinales. Le développement de l'endoderme est également normal.

Les larves T_2 sont caractérisées par l'absence de différenciation du massif endodermique : celui-ci présente l'aspect qu'il possédait au moment de l'opération. C'est une masse compacte de grosses cellules riches en vitellus, parfois percée, dans sa région dorsale, de la lumière de l'archentéron. On note également l'absence totale de migration et de différenciation des cellules germinales. Le même aspect indifférencié de l'endoderme et la même stérilité sont observés chez les larves T_3, où le greffon d'agar imprégné de liquide physiologique est retrouvé en situation intra-endodermique superficielle.

2° *Examen des animaux d'expérience.* — Comme dans le cas des larves T_2 et T_3, l'endoderme ne possède aucune différenciation. Il semble bien que celle-ci soit liée à la présence des organes mésodermiques dorsaux. En général, le greffon d'agar imprégné de broyat est retrouvé en situation ventrale intra-endodermique superficielle. Sur sa face interne, on observe des cellules possédant tous les caractères cytologiques des cellules germinales primordiales (*fig.* B) : noyau volumineux, plurilobé et faiblement basophile, cytoplasme plus clair que celui des cellules endodermiques adjacentes. Le nombre de ces cellules varie de 3 à 6 selon les animaux observés. Les variations de ce nombre ne sont pas liées à la situation plus ou moins latérale du greffon. D'autre part, la situation de ces quelques cellules germinales est profondément atypique, puisqu'on ne rencontre jamais, chez les animaux témoins, de cellules germinales dans la moitié ventrale du massif endodermique.

Conclusions. — Des cellules germinales, en petit nombre, sont retrouvées à proximité immédiate des greffons d'agar imprégnés d'un liquide résultant du broyage des organes mésodermiques dorsaux.

La faiblesse du nombre des cellules germinales attirées par le greffon d'agar imprégné (six gonocytes, alors que les organes dorsaux normaux en attirent 25) mérite une remarque; elle paraît pouvoir être attribuée à plusieurs causes. D'une part, la substance active est fortement diluée au cours des manipulations. D'autre part, la substance diffuse rapidement hors du greffon dès l'implantation de celui-ci, alors que, chez les animaux normaux, sa production par les organes dorsaux paraît continue, de sorte qu'elle exerce pendant longtemps son action. Enfin, on pourrait penser que l'attraction en direction ventrale exercée par le greffon est particlement inhibée par des facteurs inconnus tendant à exercer une attraction en direction dorsale. Mais l'absence totale de migration des cellules germinales chez les larves témoins T_2 et T_3, où cette dernière attraction pourrait s'exercer librement, montre la fausseté de cette interprétation.

Il semble ainsi démontré que les organes mésodermiques dorsaux exercent une attraction élective sur les cellules germinales situées dans l'endoderme, grâce à la diffusion d'une substance dirigeant la migration des cellules germinales.

Des recherches actuellement en cours semblent démontrer, par ailleurs, que cette attraction d'origine mésodermique dorsale subsiste chez la larve âgée. Des expériences de greffe de massif endodermique jeune dans la cavité générale d'une larve âgée sont suivies (en effet) de la migration normale intra-endodermique des cellules germinales du greffon.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) J.-P. Gipouloux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1150.
(2) J.-D. Gipouloux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2719.
(3) J.-D. Gipouloux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1066.
(4) R. Cambar et J.-D. Gipouloux, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 90, n° 2, 1956, p. 198-217.

*(Laboratoire de Biologie animale
de la Faculté de Sciences de Bordeaux,*
351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

ENDOCRINOLOGIE. — *Répercussions endocriniennes de la greffe hypophysaire ectopique chez le Canard mâle.* Note (*) de MM. **Ivan Assenmacher** et **Jean-Dominique Baylé**, présentée par M. Robert Courrier.

Trente-cinq canards adultes sont greffés de leur hypophyse dans le rein. Après une chute initiale (20 %), le poids redevient normal au 60e jour. Le testicule est de type hypophysectomie dès 14 jours. Les thyroïdes sont atrophiques à 14 jours, mais subnormales à 60 jours. Les surrénales sont atrophiques à 14 jours et le demeurent au terme de l'expérience (77 jours). Une mue généralisée est observée chez 84,6 % des sujets sacrifiés au-delà de 14 jours.

Nous avons montré précédemment ([1]) que des canards auto- ou homogreffés de préhypophyse dans l'œil, un muscle cervical, ou dans le cerveau, ne réagissent plus à un éclairement artificiel hivernal par un développement testiculaire. Les thyroïdes et les surrénales de ces animaux étaient hypotrophiques. Ma et Nalbandov ont observé depuis ([2]) que, chez le Poulet en croissance, une autogreffe hypophysaire dans le rein entraîne une régression testiculaire semblable à celle de l'hypophysectomie; 60 jours après l'opération, le poids des thyroïdes et des surrénales n'est pas significativement inférieur à ceux des témoins intacts.

Tableau I.

Traitement.	Délais post-opératoires (jours).	Nombre de sujets.	Poids à l'autopsie (g).	P (%).	2 Test. (g).	2 Thyr. (mg).	2 Surr. (mg).	4 Parath. (mg).	Pancréas (g).	Foie (g).
Témoins.........	-	8	2 441,25	-	120,55	203,50	290,53	18,05	5,66	44,96
			±104,60	-	±15,85	±29,08	±15,97	±1,22	±0,55	±3,10
Hypophysectomie.	14-30	5	2 002,00	−19,86	1,205	98,84	171,74	12,8	-	-
			±126,16	± 1,31	±0,316	± 9,71	±22,94	±1,46	-	-
Autogreffe rénale..	5-13	5	2 128,00	−20,08	18,559	178,94	271,50	16,74	3,29	42,00
			± 93,56	± 2,06	±2,73	±25,27	±25,50	±2,04	±0,32	±4,10
	14-33	7	2 348,60	− 3,03	2,716	99,18	187,08	11,82	3,19	49,98
			± 95,30	± 2,93	±0,430	± 4,93	± 6,58	±1,57	±0,42	±6,02
	34-59	7	2 470,00	− 7,25	0,537	121,47	155,30	14,72	3,57	36,92
			±123,65	± 4,86	±0,096	± 8,00	±14,09	±1,38	±0,56	±5,66
	60-77	12	2 762,50	+ 0,75	0,509	132,30	165,31	15,95	4,33	49,70
			± 53,68	± 1,03	±0,063	±17,25	± 8,86	±1,23	±0,20	±2,76

Nous avons procédé ici à 35 greffes rénales (27 auto- et 8 homogreffes) chez des canards Pékin mâles adultes pendant la période de reproduction (février-mai). Quatre sujets sont morts de suites opératoires, 3 à 4 jours après l'intervention. Les 31 animaux restants ont été sacrifiés dans des

délais de 5 à 77 jours après l'opération. Leurs glandes endocrines ont été comparées à celles de cinq animaux hypophysectomisés sans greffe

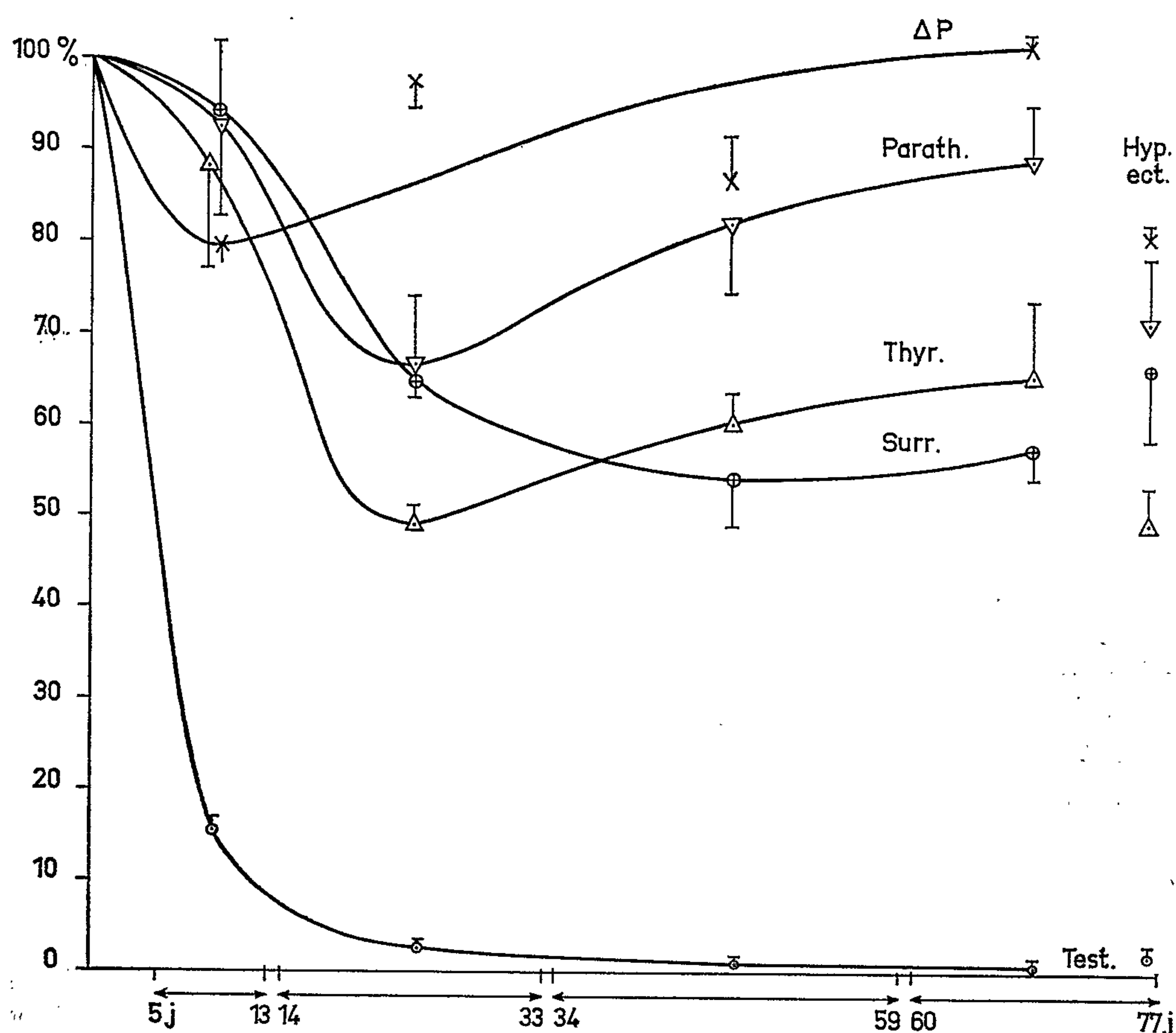


Fig. 1. — Évolution du poids corporel et des glandes endocrines en fonction des délais post-opératoires. La variation moyenne du poids corporel (ΔP) est exprimée en pour-cent de la moyenne des poids pré-opératoires. Le poids moyen des glandes endocrines est exprimé en pour-cent du poids moyen des glandes des témoins intacts. Les traits verticaux expriment pour chaque point l'erreur-type de la moyenne. Le nombre des animaux par point est indiqué dans le tableau. Hyp. ect., valeurs pour les témoins hypophysectomisés.

et de huit témoins intacts. Les résultats figurent dans le tableau I et la figure 1. Il en résulte que chez les sujets greffés :

1° Après une chute du poids corporel atteignant 20 % dans les 15 premiers jours, celui-ci est redevenu normal après 60 jours;

2° L'involution testiculaire est spectaculaire, rapide et définitive. Dès le 15e jour les testicules sont, sans exception, de type hypophysectomie, macroscopiquement et histologiquement;

3° Les thyroïdes subissent une involution rapide et très significative ($P < 0{,}01$), qui atteint le niveau de l'hypophysectomie pendant la période post-opératoire de 14 à 33 jours. Puis s'amorce une reprise importante;

60 à 77 jours après l'intervention, la différence des poids thyroïdiens, comparés aux témoins intacts — en covariance avec le poids corporel — n'est plus significative ($P > 0{,}05$);

4° Les surrénales présentent également une involution significative ($P < 0{,}01$) de type hypophysectomie à partir de la période de 14 à 33 jours post-opératoires. Mais l'analyse des poids surrénaliens en covariance avec les poids corporels montre que cette atrophie surrénalienne se maintient à un niveau très significatif ($P < 0{,}01$) jusqu'au terme de l'expérience (77 jours). Nos résultats diffèrent sur ce point de ceux observés chez le jeune Poulet;

5° Sur les 26 sujets greffés sacrifiés au-delà de 14 jours, 22 animaux ont présenté une *mue* pendant la période de leur étude. L'intensité de cette mue allait de la mue corporelle généralisée (7 cas) à la mue complète, avec renouvellement des rémiges (15 cas). Chez 17 sujets opérés en février-mars cette mue est survenue dans des délais de 4 à 10 semaines (7 cas entre 4 et 5 semaines; 5 entre 6 et 7 semaines; 3 entre 8 et 9 semaines; 1 à 10 semaines), tandis que chez 5 animaux opérés en avril-mai (donc plus près de la mue physiologique) la mue est apparue dans des délais de 2 à 3 semaines. A noter qu'aucun témoin intact n'était en mue à la fin de l'expérience et que la grande mue saisonnière a été observée, cette année, dans notre élevage, en juillet. La mue a duré de 7 jours à 1 mois et a été parfois suivie d'une légère mue corporelle persistante.

Ces observations seront suivies d'une étude cytologique des greffons hypophysaires et d'une étude physiologique des glandes endocrines périphériques.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) I. Assenmacher, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 47, 1958, p. 447-572.

(2) *in* A. V. Nalbandov, *Advances in Neuroendocrinology*, University of Illinois Press. Urbana, 1963, p. 306-311.

(*Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, 31, rue de l'Université, Montpellier.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'ioduration* in vivo *des diverses protéines thyroïdiennes. Chez le Lérot* (Eliomys quercinus *L.*) *en hibernation prolongée.* Note (*) de MM. **François Lachiver** et **Yves-Alain Fontaine**, présentée par M. Maurice Fontaine.

^{131}I fixé *in vivo* par la thyroïde du Lérot en hibernation prolongée est présent dans diverses fractions protéiques : 0-8 S, 12 S, 19 S et 27 S. La 12 S contient 25 à 30 % du radioiode. T_3 et T_4 sont présentes dans toutes ces fractions.

Chez le Lérot en hibernation, l'intensité du fonctionnement thyroïdien, très faible durant les états léthargiques, s'élève pendant les réveils spontanés ou provoqués ([1]), même de courte durée, les hormones thyroïdiennes étant alors synthétisées et secrétées. L'activité thyroïdienne de l'hibernant ainsi mise en évidence au cours d'un réveil, augmente avec la durée de l'hibernation ([2]), ce qui révèle une activité thyroïdienne potentielle pendant la léthargie, différente selon la durée de celle-ci. Par ailleurs le jeûne entraîne peu à peu, au rythme des réveils périodiques, des modifications physiologiques (notamment chute pondérale accentuée).

Comme suite à une hypothèse précédemment émise ([3]), cet état physiologique de l'hibernant a paru favorable pour mettre en évidence une éventuelle diversité d'ioduration des protéines thyroïdiennes.

Méthodes ([4]). — Les Lérots utilisés sont en hibernation à 5°C à jeun depuis 216 jours (décembre à juillet) et ont perdu en moyenne 33,9 % de leur poids initial. Ils sont injectés en léthargie par ^{131}I (25 μC), gardés à 5°C et sacrifiés de 2,5 à 25 h après. L'injection détermine le réveil qui s'effectue en 2 à 3 h suivi d'une période d'homéothermie de 10 à 15 h puis l'animal tombe en torpeur.

Les techniques utilisées pour l'extraction des thyroïdes, la séparation des protéines en gradient de saccharose et l'analyse chromatographique sont identiques à celles employées précédemment ([3]).

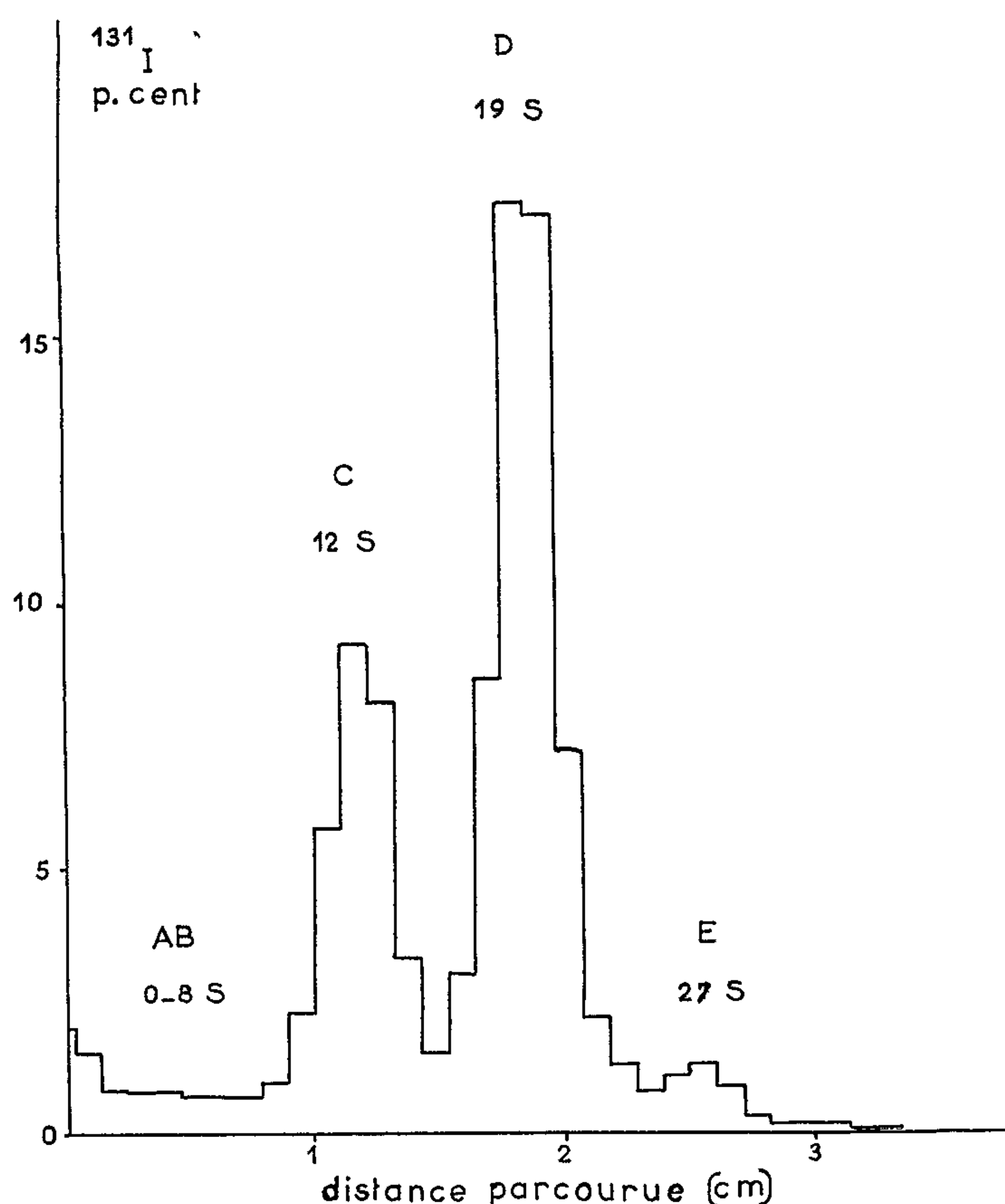
Résultats. — La fixation du ^{131}I par la thyroïde du Lérot est très rapide, 61,5 % de la dose étant captés en 5,5 h (tableau I).

TABLEAU I.

Fixation thyroïdienne du radioiode et répartition de celui-ci entre les fractions du gradient chez le Lérot en hibernation prolongée.

Temps après injection du ^{131}I (h).	Température rectale au sacrifice (°C).	Fixation thyroïdienne du ^{131}I (% dose).	^{131}I dans chaque fraction en % de la radioactivité totale			
			A — B 0-8 S.	C 12 S.	D 19 S.	E 27 S.
2,5	31,2	14,1	11,2	24,1	60,0	3,5
5,5	37,8	61,5	6,7	25,9	60,5	5,7
25	5	75,9	6,5	29,7	58,5	4,4

L'ultracentrifugation met en évidence dans l'extrait thyroïdien trois pics radioactifs désignés respectivement par C, D, E, et une zone AB situé en front du gradient (*figure*). Dans nos conditions expérimentales le pic D occupe une position sensiblement identique à la fraction 19 S du Rat ([3]). A partir de cette valeur, le calcul donne respectivement les



Ultracentrifugation (5,5 h, 37 600 t/mn, 5°C) dans un gradient de saccharose d'un extrait de thyroïde de Lérot ♂ sacrifié 25 h après l'injection de ^{131}I. En ordonnée, le pourcentage de la radioactivité totale par fraction.

constantes de sédimentation suivantes : 12 S pour C et 27 S pour E, AB étant compris entre 0 et 8 S environ.

En fonction du temps le pourcentage des fractions D et E reste sensiblement constant, celui de AB décroît alors que C augmente légèrement (tableau I). L'acide trichloracétique précipite en moyenne 98 % de la radioactivité dans les fractions C et D, 75 % pour E ([5]) et 56 % pour AB.

Nous trouvons au niveau de la 19 S une très faible quantité de protéine inférieure à 5 μg par milligramme de glande.

L'analyse chromatographique des fractions donne les résultats suivants :

1° Le rapport MIT*/DIT* dans l'extrait thyroïdien varie de 1,2 à 5 selon les animaux sans qu'on puisse noter une évolution nette avec le

temps. Pour certains lérots ce rapport est constant dans toutes les fractions du gradient, pour d'autres il décroît légèrement des fractions légères (AB) aux fractions lourdes (E).

2° La proportion de $T_4^* + T_3^*$ dans l'extrait thyroïdien, très faible à 2,5 h atteint en moyenne 11,6 à 5,5 h et 27,3 % après 24 h.

Toutes les fractions contiennent ces hormones dans un rapport T_3^*/T_4^* constant pour chaque animal mais variant selon les lérots de 0,38 à 1,0 parallèlement aux modifications correspondantes du rapport MIT*/DIT*. C'est la fraction 19 S qui possède toujours les plus fortes proportions de T_3^* et T_4^* puis par valeurs décroissantes les fractions 27 S, 12 S et 0-8 S.

Ainsi après 25 h, le rapport T_3^*/T_4^* étant de 0,95, les proportions de T_4^* dans les fractions 0-8 S, 12 S, 19 S et 27 S sont respectivement égales à 5,2, 8,9, 12,1 et 9,9 %.

Discussion. — 1° L'activité thyroïdienne potentielle du Lérot déjà élevée après 114 jours de léthargie ([2]) reste intense quand l'hibernation est prolongée au-delà de son délai normal dans la nature.

2° Les variations corrélatives des rapports MIT*/DIT* et T_3^*/T_4^* d'un animal à l'autre sont en faveur de l'hypothèse d'un couplage de la MIT et de la DIT pour former la T_3 en accord avec des données antérieures [([8]), ([9])].

3° Si la répartition du ^{131}I entre les diverses protéines thyroïdiennes du Lérot est qualitativement analogue à celle du Rat ([3]), il faut souligner chez le Lérot l'importance de la fraction 12 S (25 à 30 %) à tous les temps étudiés ([10]). Celle-ci chez le Rat normal passe par un maximum précoce et sa proportion est faible (4 à 9 % au maximum). Les données obtenues sur le Lérot rappellent celles constatées chez le Rat hypophysectomisé pour lequel la proportion de 12 S (environ 10 %) reste aussi constante dans des intervalles de temps comparables. Notons que l'image histoautoradiographique de la thyroïde présente certaines analogies dans les deux groupes d'animaux; une répartition « en anneaux » du ^{131}I a été constatée tant chez le rat hypophysoprive ([6]) que chez le lérot en hibernation ([7]), anneaux persistant chez celui-ci 9 jours après l'injection.

Cependant ces similarités s'accompagnent de différences considérables : la fixation de ^{131}I et les biosynthèses hormonales, rapides chez les lérots, sont très lentes chez les rats hypophysectomisés. Par ailleurs la quantité de protéine 19 S très faible chez les premiers est au contraire particulièrement élevée pour les seconds.

Les phénomènes observés chez les lérots sont probablement en relation avec deux facteurs de leur état physiologique :

a. Le jeûne prolongé qui peut réduire l'apport en acides aminés à la thyroïde et perturber ainsi la biosynthèse protéique.

b. Les variations de température corporelle susceptibles de modifier de façon différente les vitesses respectives de synthèse, d'ioduration et d'hydrolyse des diverses protéines thyroïdiennes.

4° Enfin il faut souligner l'apparition simultanée, chez le Lérot et le Rat ([2]), dans toutes les fractions protéiques thyroïdiennes, de T_4^* et T_3^* et l'accroissement de leurs proportions en fonction du temps. Ceci semble indiquer que la biosynthèse hormonale s'effectue, tout au moins *pro parte*, au niveau de chaque entité protéique, indépendamment du processus supposé par divers auteurs ([11]) ([12]) et qui à partir des molécules légères (3-8 S et — ou — 12 S) donne naissance aux molécules lourdes (19 S puis 27 S). Ce processus peut aussi contribuer à cette biosynthèse puisque la teneur en hormones marquées est plus élevée dans les deux fractions lourdes, à moins que les vitesses de synthèse hormonale varient selon la protéine.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

([1]) F. LACHIVER et V. PETROVIC, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 140.

([2]) F. LACHIVER et CH. KAYSER, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 506.

([3]) Y. A. FONTAINE et F. LACHIVER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3637.

([4]) Abréviations utilisées dans le texte : MIT, monoiodotyrosine; DIT, diiodotyrosine; T_4, thyroxine; T_3, triiodothyronine; TG, thyroglobuline; un astérisque signifie qu'il s'agit de molécules marquées par ^{131}I et mises ainsi en évidence.

([5]) Ce pourcentage relativement faible est peut-être dû dans le cas de cette fraction à la très petite quantité de matériel protéique présent.

([6]) C. P. LEBLOND et J. GROSS, *Endocrinology*, 43, 1958, p. 306.

([7]) M. OLIVEREAU, *C. R. Ass. Anat. XLII Réunion*, 1955, p. 1113.

([8]) F. LACHIVER et J. LELOUP, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 573.

([9]) F. LACHIVER, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 649.

([10]) Divers arguments développés par ailleurs ([3]) nous incitent à penser qu'il s'agit réellement d'une ioduration *in vivo* de cette protéine 12 S et non d'un artefact dû à une dissociation de la 19 S.

([11]) R. W. SEED et I. H. GOLDBERG, *Ann. Meeting Am. Thyroid Ass.*, n° 9, 1964.

([12]) S. LISSITZKY, M. ROQUES, J. TORRESANI, CL. SIMON et S. BOUCHILLOUX, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 16, 1964, p. 249.

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum d'Histoire naturelle, 7, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Influence de l'hypophysectomie sur la gestation de* Gambusia sp. (*Poisson Téléostéen*). Note (*) de M. **Pascal Chambolle**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de l'étude des phénomènes généraux de la viviparité que nous avons entreprise chez certains *Pœciliidæ*, nous avons été conduit à pratiquer l'ablation de l'hypophyse chez des femelles au cours de la gestation. L'étude des troubles apparus chez ces dernières fait l'objet de cette Note. Certains faits observés par quelques rares auteurs chez des femelles privées d'hypophyse n'étant pas concordants, il nous paraît utile d'apporter des résultats plus substantiels, obtenus sur un plus grand nombre d'individus.

Matériel et méthodes. — Notre étude est réalisée chez le Poisson Téléostéen vivipare *Gambusia sp.* élevé au laboratoire à la température constante de 25°C.

Il importe d'abord de définir la terminologie utilisée. Par raison de commodité, nous appelons durée de la gestation le temps écoulé entre deux parturitions : elle est environ de 25 jours. En réalité, pendant les 7 à 8 jours qui suivent toute parturition, se déroule la maturation des œufs de la nouvelle génération. Ces derniers sont alors fécondés, ce qui marque le début de la gestation, au sens strict.

L'ablation de l'hypophyse n'a pas pu être pratiquée dès la parturition terminée, sinon la maturation des œufs eut été rapidement perturbée. Pour ce motif, les opérations se sont échelonnées entre le 8e et le 25e jour de la gestation (soit, de la fécondation des œufs à la parturition).

L'influence de l'hypophysectomie sur les tout premiers stades du développement embryonnaire reste encore mal connue puisqu'un certain temps de latence est nécessaire pour que les troubles consécutifs à l'ablation soient perceptibles au niveau de l'ovaire.

L'ablation de l'hypophyse est relativement facile à réaliser par voie buccale. Néanmoins la mortalité est assez importante. Des précautions rigoureuses d'aseptie doivent être observées pendant et après l'opération.

Nous avons opéré une centaine de femelles; les résultats exposés ici portent sur 35 femelles ayant subi une hypophysectomie totale (contrôlée au moment de l'ablation).

Période d'ablation au cours de la gestation.	Pourcentage des embryons morts (*).	Pourcentage des embryons à développement non terminé (*).
Du 7e au 9e jour	70	6
» 10e » 13e »	49	18
» 14e » 17e »	8,8	63
» 18e » 25e »	0	0

(*) Ce pourcentage est calculé par rapport au nombre total des embryons recueillis au cours de la parturition.

Résultats. — La survie des animaux opérés n'est jamais très longue. Toutes les femelles hypophysectomisées meurent entre le 15e et le 20e jour après l'opération. A ce moment, la cicatrisation est largement achevée, aucune hémorragie n'est décelable et, depuis quelques jours, l'animal s'alimente normalement. Que la femelle soit ou non gestante, la durée de survie est sensiblement égale. La mortalité générale observée après cette période paraît donc devoir être imputée aux troubles physiologiques consécutifs à l'hypophysectomie.

Nous avons pu classer les animaux opérés en quatre groupes suivant la période de la gestation pendant laquelle s'est effectuée l'ablation (*cf.* tableau).

Si nous examinons d'abord les femelles opérées en fin de gestation (entre le 18e et le 25e jour), elles présentent toutes une parturition banale. Les jeunes sont de taille, de vitalité et d'aspect normaux, et leur développement est totalement achevé. En somme, l'ablation de l'hypophyse n'a provoqué aucune perturbation, de quelque nature ou degré que ce soit.

Si l'opération est effectuée plus tôt, entre le 14e et le 17e jour de la gestation, certains troubles sont déjà facilement décelables, puisque les jeunes constituant chaque portée sont d'aspect hétérogène. Le développement d'une grande quantité des embryons émis n'est pas terminé et même, parmi ceux-ci, quelques-uns sont morts. Après une ablation encore plus précoce, entre le 10e et le 13e jour de la gestation, les perturbations du développement ne font que s'accentuer; elles atteignent le maximum d'importance si l'opération est effectuée entre le 7e et le 9e jour de la gestation. Dans ces dernières conditions expérimentales, presque tous les embryons sont expulsés morts au moment de la parturition.

Conclusion. — D'après ces résultats, il nous paraît indiscutable que l'hypophyse exerce une influence importante sur la gestation de *Gambusia*. Les troubles du développement consécutifs à son ablation, sont d'autant plus accentués que cette dernière est plus précoce. Il est bon d'observer que cette perturbation ne provient pas du choc opératoire lui-même puisque, chez certaines femelles dont l'hypophysectomie n'avait été que partielle, nous observons une gestation et une parturition parfaitement normales.

Il est possible que les troubles observés proviennent d'un arrêt d'activité de l'organe interrénal à la suite de l'hypophysectomie. En effet, nous avons traité des femelles gestantes de *Gambusia* par la métopirone ([1]). Dans ces conditions, on provoque l'apparition de troubles de la gestation se rapprochant de ceux obtenus par ablation de l'hypophyse.

L'hypothèse proposée trouve un nouveau soutien à l'annonce des résultats obtenus chez l'Hippocampe [Boisseau ([2])]. C'est ainsi que chez cet animal, des anomalies identiques du développement ont été observées

soit à la suite d'hypophysectomie, soit après blocage du fonctionnement de l'organe interrénal par la même substance (métopirone).

Les résultats que nous apportons sont nouveaux, et différents de ceux observés par Ball (3) chez *Mollienisia latipina* puisque, chez cette dernière espèce de Poisson *Pœciliidæ*, les modifications observées ne le sont qu'exceptionnellement.

Nous pouvons supposer que les troubles observés chez *Gambusia* seraient dus en partie à une perturbation du métabolisme de l'eau et des sels minéraux (consécutive à l'arrêt du fonctionnement de l'organe interrénal) entraînant un déséquilibre ionique du milieu intérieur. Nous savons que celui-ci est moins important pour les espèces de Poisson vivant en eau salée [Chester Jones (4)]. Il paraît ainsi possible de trouver un essai d'explication de la différence de nos résultats et de ceux de Ball en remarquant que *Mollienisia* vit facilement en eau saumâtre et que les quelques individus opérés ont été élevés dans une solution contenant 33 % d'eau de mer.

Nos observations nous permettent donc de supposer que l'hypophyse agirait sur la gestation par l'intermédiaire de l'organe interrénal.

Des expériences sont en cours pour essayer d'étendre ces résultats à d'autres *Pœciliidæ* (*Lebistes*) et, pour tenter de rétablir une gestation normale au moyen d'injections hormonales diverses, chez des animaux privés d'hypophyse.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) Préparation des laboratoires C. I. B. A. 4'885-SU; substance reconnue inhibitrice de la synthèse des corticoïdes.

(2) J.-P. BOISSEAU, *Comptes rendus*, (à paraître).

(3) J. N. BALL, *Nature*, n° 4830, 1962, p. 187.

(4) CHESTER JONES, *The adrenal cortex*, University Press Cambridge, 1957, p. 131-139.

(*Laboratoire de Biologie animale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude d'un organe neuro-hémal en relation avec l'organe Y chez l'Oniscoïde* Porcellio dilatatus *Brandt.* Note (*) de MM. **Gilbert Besse** et **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

Au contact de l'organe Y, situé dans le premier segment maxillaire, existe une vésicule aplatie où s'accumule le produit de neurosécrétion apporté par un important plexus nerveux latéral formé par cinq nerfs dorsaux ou latéro-dorsaux issus du tritocérébron et du ganglion sous-œsophagien au niveau des centres nerveux correspondant à l'antenne, à la mandibule, aux deux paires de mâchoires et au maxillipède.

Gabe [(1), (2)] signale la présence, chez 12 espèces d'Oniscoïdes, d'un organe, qu'il appelle Y, rappelant cytologiquement et histochimiquement de façon saisissante la glande de la mue des Insectes. Cet organe, décrit également par Silen (3) sous le nom d'organe latéral, est foliacé et accolé à l'hypoderme latéro-ventral au niveau du segment de la première paire de mâchoires. Messner (1963) signale l'existence d'une bifurcation nerveuse constituée par deux nerfs dorsaux issus des ganglions des deux paires de mâchoires, aboutissant en des points précis de l'organe Y. Selon cet auteur, lors de la mue, marquée par une vacuolisation de l'organe Y, la sécrétion acidophile élaborée par cette glande passerait sous le névrilemme de la ramification nerveuse, y serait emmagasinée et finalement déversée dans le sinus sanguin latéral qui baigne cette région.

L'étude anatomique et cytologique détaillée du système nerveux central a été effectuée sur coupes sériées, chez *Porcellio dilatatus*, après coloration à l'azan, à l'hématoxyline-chromique-phloxine de Gomori et à la fuchsine paraldéhyde de Gabe.

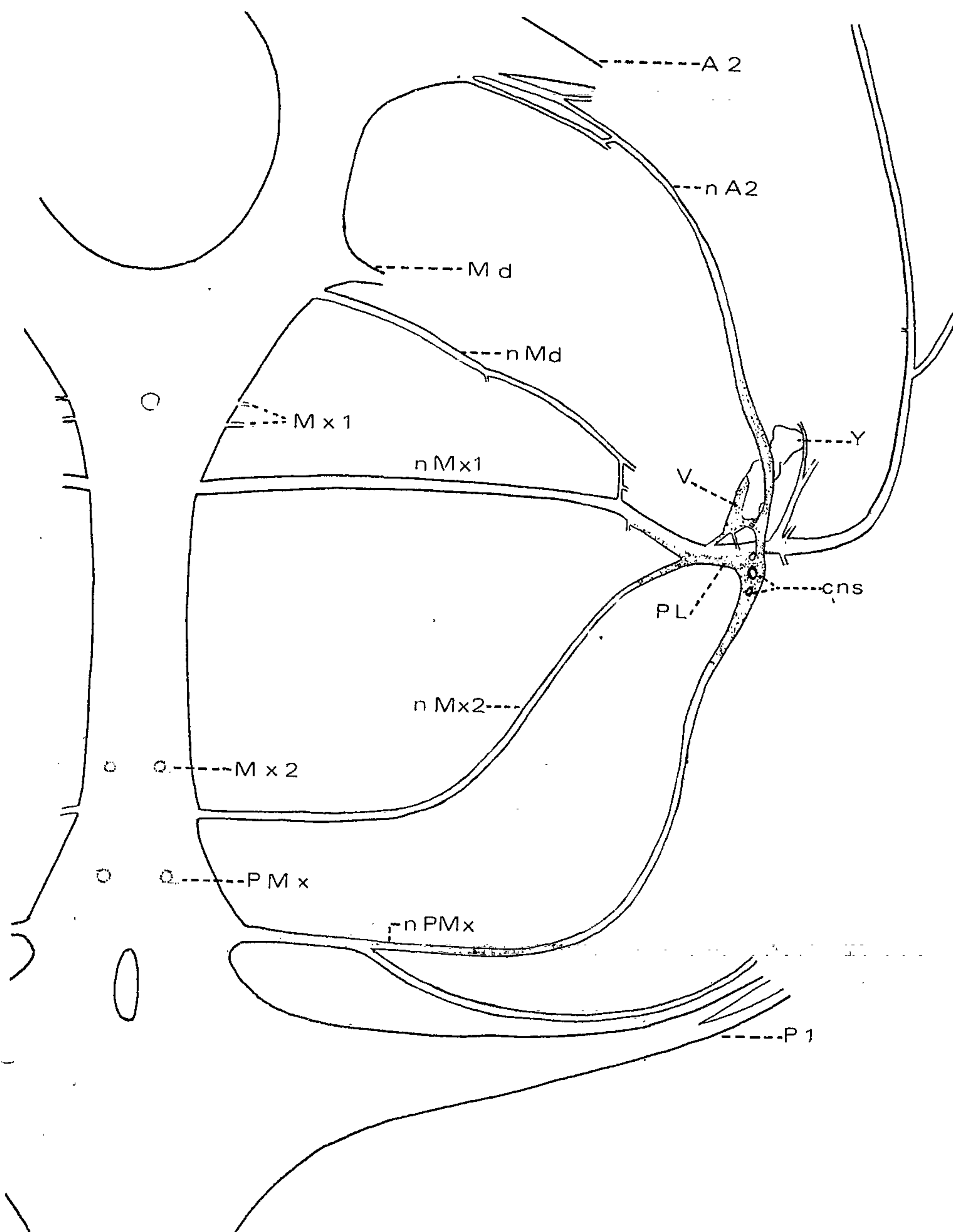
Cette étude nous a permis de reconstituer avec précision le trajet des nerfs du tritocérébron et du ganglion sous-œsophagien (*voir* figure). La bifurcation nerveuse décrite par Messner n'est qu'une portion d'un important *plexus nerveux latéral* (Pl) qui se situe au voisinage immédiat de l'organe Y, du côté dorsal-interne. Ce plexus est formé par cinq nerfs :

n A_2, issu de la base du nerf antennaire (A_2);
n Md, issu du cortex dorsal du ganglion mandibulaire;
n Mx_1, issu du neuropile latéro-dorsal du ganglion de la maxillule;
n Mx_2, issu du cortex latéro-dorsal du ganglion de la maxille;
n Mxp, issu du cortex latéro-dorsal du ganglion du maxillipède.

Le niveau d'insertion, dorsal ou latéro-dorsal et toujours postérieur de ces nerfs permet aisément de les distinguer des nerfs ventraux dont les principaux : A_2, Md, Mx_1, Mx_2 et P Mx, relient chaque ganglion à l'appendice céphalique correspondant.

Tous les nerfs du plexus latéral présentent à leur origine un diamètre assez réduit (5 μ), exception faite pour n Mx_1 (12,5 μ). A l'approche du carrefour leur diamètre augmente notablement car on observe à l'intérieur

de nombreuses mottes de produit de sécrétion. L'accumulation est maximale au niveau du carrefour, dont le diamètre atteint 29 μ. Le produit de sécrétion se colore essentiellement à l'orange G de l'azan, à la phloxine de la méthode de Gomori et au picro-indigo, c'est-à-dire à la coloration de fond accompagnant la méthode de Gabe. Cependant à certains stades on peut observer des granules libres prenant respectivement l'azocarmin, l'hématoxyline et la fuchsine de ces trois méthodes.



Reconstitution schématique de la structure du plexus nerveux latéral (légende dans le texte); en pointillé : accumulation de la neurosécrétion.

Enfin le plexus nerveux latéral entre en relation directe avec l'organe Y par l'intermédiaire de trois tractus nerveux, dont l'un est issu de la partie distale de n A_2. Ces tractus aboutissent à une vésicule étroitement appliquée contre l'organe Y et même légèrement invaginée dans ce dernier. La paroi de cette vésicule est constituée par l'enveloppe conjonctive des nerfs; on y observe quelques rares cellules de Schwann. L'intérieur de la vésicule est bourré de produits de sécrétion. Messner soutient que cette sécrétion provient de l'organe Y. Cette assertion semble d'autant moins fondée que nous l'avons observée chez des individus sacrifiés au début de l'étape C du cycle d'intermue, c'est-à-dire à un stade où l'organe Y n'est pas vacuolisé. Par ailleurs, la sécrétion s'est montrée particulièrement forte, de même que celle de tout le système nerveux central, chez des individus privés de la moitié ou de la totalité de leurs lobes optiques, individus dont le cycle de mue est actuellement à l'étude.

Il est donc hautement probable que ce produit de sécrétion représente une *neurosécrétion*, issue par transport axonal des zones corticales d'où proviennent les nerfs du plexus latéral. Nous avons en effet retrouvé dans ces cortex les types de cellules neurosécrétrices décrits par Matsumoto [4] chez *Armadillidium vulgare* et avons observé le transport de leur sécrétion jusqu'au plexus latéral, le long des cinq nerfs décrits. Trois types de cellules neurosécrétrices participent à cette sécrétion :

— cellules A, polygonales, de 20 μ de diamètre, très phloxinophiles, dans le cortex de tous les ganglions;

— cellules B, fusiformes, de 18×10 μ, à cytoplasme fortement chargé de granules noirs à l'hématoxyline, dans le cortex mandibulaire, maxillaire et du maxillipède.

Il faut ajouter deux cellules neurosécrétrices situées dans le plexus latéral lui-même, au débouché du nerf n Mxp. Ces cellules, polygonales, de 13 à 18 μ de diamètre, à cytoplasme formant un mince liséré autour du noyau et chargé de granules hématoxylinophiles et fuchsinophiles s'apparentent aux cellules β du protocérébron.

Le plexus latéral, ainsi que sa dépendance directe : la vésicule de l'organe Y, sont donc essentiellement des centres de stokage c'est-à-dire des organes neurohémaux, au même titre que la glande du sinus et les organes postcommissuraux décrits par Knowles [5] chez les Crustacés Décapodes et Stomatopodes. Cependant le plexus latéral est également un centre neurosécréteur autochtone du fait de la présence de ses cellules neurosécrétrices du type β.

Par ailleurs, si les produits de neurosécrétion peuvent diffuser dans le sinus sanguin latéral, on est en droit de penser qu'ils peuvent aussi agir directement sur les cellules de l'organe Y, par diffusion à travers le névrilemme de la vésicule. Nous sommes donc en présence d'un nouveau

type d'organe de neurosécrétion, du fait de sa connection avec la glande dont il commande probablement le cycle sécréteur.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) M. Gabe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1111.
(2) M. Gabe, *Ann. Sc. Nat. Zool. Biol. anim.*, 18, n° 2, 1956, p. 144-152.
(3) L. Silen, *Acta Zoologica*, 35, 1954, p. 1-10.
(4) B. Messner, *Die Naturwissenschaften*, 50, n° 8, 1963, p. 338.
(5) F. G. W. Knowles, *Proc. Roy. Soc.*, 141, 1953, p. 248-267.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de la teneur en eau des sédiments argileux d'une grotte sur la mise en logette et la régénération postérieure d'*Eophila pyrenaica (*Oligochètes,* Lumbricidæ). Note (*) de MM. **Christian Juberthie** et **Milan Meštrov**, transmise par M. Albert Vandel.

La dessiccation ménagée des sédiments argileux provoque la mise en logette des individus d'*Eophila pyrenaica* entiers ou amputés de leur partie postérieure. La régénération postérieure est inhibée en milieu humide et ne se produit qu'en milieu sec chez des vers enroulés en logette. L'enroulement des animaux entiers est une quiescence, celui des vers régénérant leur partie postérieure semble être une véritable diapause.

Nous avons précédemment observé (1) dans la grotte de l'Église à Bas-Nistos que les *Eophila pyrenaica* sont actifs dans les parties humides des sédiments argileux, et enroulés en peloton dans des logettes individuelles dans les parties sèches; dans les logettes, ces Oligochètes sont entiers ou en train de régénérer leur partie postérieure.

1. Nous avons recherché en premier lieu si la mise en logette d'*Eophila pyrenaica* peut être provoquée par un abaissement de la teneur en eau des sédiments dans lesquels il vit.

Pour cela, nous avons constitué deux lots de 20 *Eophila pyrenaica*, adultes, pourvus d'un clitellum bien développé. Les animaux du premier lot sont mis dans des sédiments argileux provenant de la grotte de l'Église et maintenus constamment humides, leur teneur en eau étant comprise entre 45 et 50 % environ. Ceux du second lot sont placés dans des sédiments argileux renfermant seulement 40 % d'eau au début de l'expérience et soumis ensuite à une dessiccation très lente. Les deux lots sont conservés à 17°C. Cette expérience a donné les résultats suivants :

— Tous les vers maintenus dans le milieu humide restent actifs et s'alimentent pendant toute la durée de l'expérience (7 mois).

— Tous les vers placés dans le milieu soumis à une dessiccation ménagée s'enroulent dans des logettes. La mise en logette se produit trois semaines environ après le début de l'expérience, la teneur en eau du milieu n'étant alors que de 30 à 35 %. Tous les vers en logette présentent un tube digestif vide et un clitellum partiellement régressé.

Le dessèchement du sol provoque donc la mise en logette d'*Eophila pyrenaica*.

Cette mise en logette correspond-elle à une quiescence ou à une diapause ? Pour résoudre ce problème, nous avons réhydraté le substrat des vers en logettes, 10, 20, ou 30 jours après leur mise en logette. Dans tous les cas, nous avons constaté que les vers reprennent leur activité et recommencent à s'alimenter dans les 48 h qui suivent la réhydratation.

La mise en logette des individus entiers sous l'influence d'un desséchement du sol correspond, donc, chez cette espèce, à une simple quiescence.

2. Nous avons recherché de la même façon si la régénération postérieure, observée dans la grotte chez certains individus en logette, ne s'effectue que dans cet état particulier.

Deux lots de 20 *E. pyrenaica* adultes, pourvus d'un clitellum bien développé, sont constitués, et maintenus à 17°C. Chaque ver est sectionné au niveau du 40e segment après le clitellum et mis immédiatement dans le milieu d'expérience. Les vers du premier lot sont placés dans des sédiments argileux maintenus constamment humides (45 à 50 % d'humidité), et ceux du second lot dans des sédiments renfermant seulement 40 % d'eau environ le premier jour de l'expérience et laissés à se dessécher lentement ensuite.

Aucun des vers maintenus dans le substrat humide ne régénère ni ne se met en logette; les vers restent actifs et continuent à s'alimenter.

En revanche, tous les *Eophila* placés dans un substrat soumis à une dessiccation ménagée vident leur tube digestif, se mettent en logette, et régénèrent leur partie postérieure. Trois semaines environ après le début du desséchement, la teneur en eau des sédiments étant alors comprise entre 27 et 33 %, tous les vers sont en logette; quelques jours plus tard, un régénérat, petit et étroit, est visible; ce régénérat s'allonge tout en restant étroit et atteint un nombre élevé de sétigères; enfin, la croissance en largeur s'accélère, et deux mois environ après le début de l'expérience, le régénérat a atteint la moitié ou les trois quarts de la largeur du corps.

La régénération ne se fait donc que dans un sol relativement sec, après que ce dernier ait provoqué l'enroulement des vers dans des logettes.

Il reste à déterminer si la mise en logette et la régénération caudale sont ou non interrompues par une réhydratation du milieu.

Chez les vers amputés, dont le régénérat n'est pas encore visible, la réhydratation du milieu quelques jours après leur mise en logette provoque la reprise de l'activité et de l'alimentation, trois jours en moyenne après la réhydratation; la régénération est inhibée et le reste aussi longtemps que le milieu est maintenu humide.

Les vers depuis longtemps en logette et présentant un régénérat très long dont la largeur atteint la moitié de celle du corps, reprennent également leur activité, mais la croissance en largeur du régénérat se termine en milieu humide.

Chez les vers présentant un régénérat court et étroit, en cours de différenciation, la reprise d'activité est par contre beaucoup plus lente, et il semble qu'à ce stade de la régénération un véritable état de diapause se soit établi.

En conclusion, une dessiccation ménagée du sol provoque la mise en logette d'*Eophila pyrenaica*; ce résultat confirme que la teneur en eau des sédiments argileux est responsable de la mise en logette des vers dans

la grotte de l'Église à Bas-Nistos. La régénération postérieure est inhibée en milieu humide; elle ne peut s'effectuer qu'en milieu sec et chez des vers enroulés dans des logettes. Ces caractères confirment qu'*Eophila pyrenaica* est une espèce amphodyname comme *Eophila dollfusi* ([2]), plusieurs espèces du genre *Allolobophora* et *Eisenia rosea* [([3]), ([4])].

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) JUBERTHIE et MEŠTROV, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2911.
(2) BOULOT et GALISSIAN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3403.
(3) MICHON, *Thèse*, Poitiers, 1954.
(4) SAUSSAY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2411.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Perfectionnements en radio-télévision et en cinédensigraphie simultanée.* Note (*) de M. **Maurice Marchal**, Mme **Marie-Thérèse Marchal**, MM. **Xavier Bénardeau**, **Christophe Bénardeau** et **Jean Vulmière**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La cinédensigraphie (enregistrement photoélectrique de la pulsatilité du parenchyme pulmonaire en rayonnement X [1] permet d'enregistrer des phénomènes qui sont invisibles en radio-télévision, en particulier la pulsatilité des plus fines artérioles pulmonaires de la périphérie du poumon. Mais lorsqu'on veut faire un examen topographique, il est difficile de localiser les cellules photoélectriques *au moment même* de l'enregistrement, aussi avons-nous eu recours à la radio-télévision et à la cinématographie simultanée. Il fallait pour cela placer les cellules photoélectriques opaques aux rayons X en dehors du champ de radio-télévision. On y parvient en prenant un guide de lumière transparent aux rayons X. Nous travaillons sur des niveaux d'énergie extrêmement faibles. Une excellente transmission à partir du scintillateur est indispensable. Un guide de lumière simple ne transmet environ que 40 à 50 % de lumière. Nous avons étudié un guide qui transmet jusqu'à 85 % de la lumière incidente; il est constitué par une matière plastique spéciale dont la taille et la disposition permettent cette transmission élevée (Vulmière) (*fig.* 2.) Le scintillateur a également une transparence partielle. Ainsi la localisation est très précise, même pour les artérioles.

Technique d'enregistrement. — La disposition des photomultiplicateurs est indiquée sur le schéma [1]. La pulsatilité artérielle ou artériolaire est visualisée sur plusieurs oscillographes cathodiques, placés autour de la baie de télévision. On visualise l'électrocardiogramme simultané à titre de point de repère. Le malade est placé dans les rayons X (70 kV, 1/10e de milliampère). Les cellules sont centrées grâce à la baie de radio-télévision et l'on enregistre automatiquement par voie cinématographique l'ensemble de l'image radio-télévisée du cœur, des poumons, des guides de lumière et des photoscintillateurs, ainsi que les courbes des oscillographes placés au pourtour de l'image de radio-télévision.

On peut savoir à chaque instant à quel phénomène est due la pulsatilité repérée, malgré les variations respiratoires ou les déplacements du malade.

Applications à la cardiologie. — On peut enregistrer la précession ventriculaire droite ou gauche, utile pour la vectocardiographie et pour la recherche d'une hypertension de la petite circulation [3]. Il est également possible de déceler [2] des traces cicatricielles d'un ancien infarctus du myocarde. Dans ce cas, l'emplacement exact de la cellule et sa surveillance pendant l'enregistrement est capitale, car de cette localisation dépend

l'aspect de la courbe densigraphique qui peut varier énormément pour quelques millimètres de différence de situation ainsi que le montre le radiokymogramme classique. L'angle de rotation du sujet peut être déterminé par les dimensions d'une réglette (R. Koechlin) opaque aux rayons X mesurées directement sur la baie de radio-télévision.

Perfectionnement dans l'exploration pulmonaire. — Les déplacements respiratoires des structures du parenchyme pulmonaire peuvent être enregistrés simultanément avec les déplacements diaphragmatiques ou médiastinaux et ceci en plaçant une cellule en face de la région du parenchyme à examiner et une autre cellule à cheval sur un hémidiaphragme ou le médiastin (*voir* schéma). En enregistrant simultanément ces déplacements respiratoires on peut mesurer le temps de précession de la ciné-

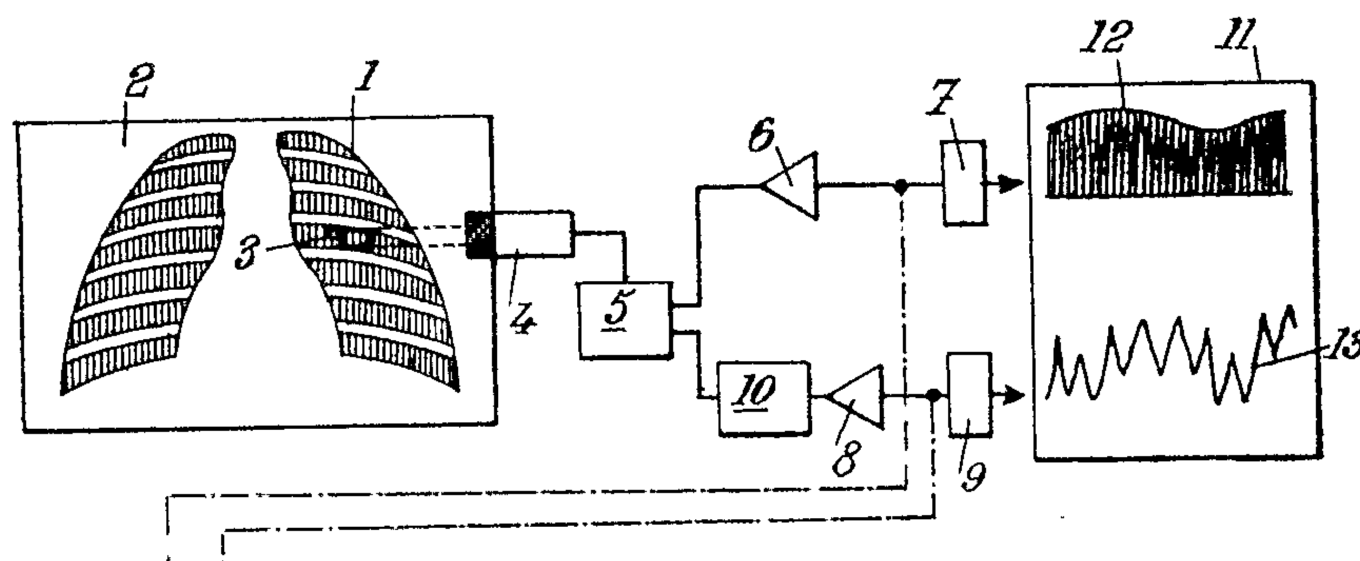


Fig. 1. — Enregistrement simultané de cinédensigraphie (13) (circulation) et de statidensigraphie (12) (ventilation) à partir du même scintillateur (3). 4, Photocellule; 5, Préamplificateur; 7-9, Amplificateurs; 6, 8, 10, Détection, répartition, filtres; 2, Radio-télévision.

tique diaphragmatique ou médiastinale sur celle du parenchyme. On peut, selon la suggestion d'un de nos collaborateurs (R. Distel), faire une figure de Lissajou avec ces deux enregistrements qui permet de dire si les deux mouvements sont en phase ou de combien ils sont déphasés.

On mesure également les déphasages de la cinétique d'une partie du parenchyme pulmonaire par rapport à une autre partie de celui-ci de face et de profil. En utilisant 10 cellules simultanées ([4]) et en faisant cet enregistrement de face et de profil successivement ou mieux simultanément grâce à deux sources de rayons X, il est possible de dresser une véritable carte topographique et chronologique de la ventilation du parenchyme pulmonaire. Cet enregistrement cinédensigraphique peut être fait sans aucun contact avec le malade et *à son insu*. Aucun facteur psychique n'intervient pour fausser les résultats. Cette *carte chrono-cinétique* du dynamisme et de l'élasticité du parenchyme pulmonaire peut être réalisée même chez le jeune enfant. Notons que la combinaison de la cinédensigraphie avec la radio-télévision pour le centrage et pour l'enregistrement en rayons X ne nécessite que 1/10e de milliampère avec 80 kV, filtrés

par 3 mm d'aluminium de façon à ne garder que des rayons durs. Ainsi l'absorption intrinsèque du parenchyme pulmonaire est faible. On utilise des doses de rayons X 30 à 40 fois moindres qu'en radioscopie classique. L'ensemble « écran de télévision-oscillographes » montrant les tracés et le parenchyme avec l'ombre des guides de lumière est cinématographié. Simultanément on enregistre en parallèle sur papier photographique ou

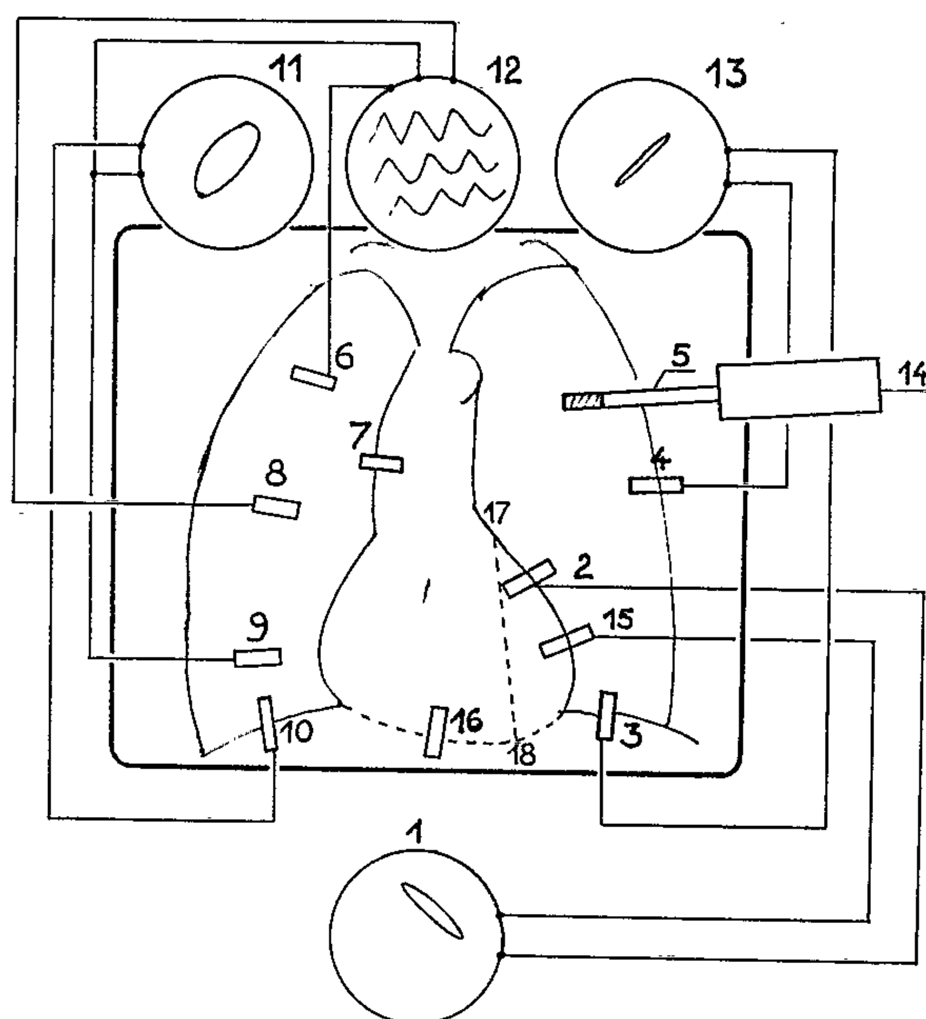


Fig. 2. — Ensemble de la baie de télévision et des quatre oscillographes d'examen simultané (1), (11), (12), (13).

a. Poumon : Devant l'ombre radioscopique du thorax sont disposées les cellules 3 et 10 sur les diaphragmes, la paroi (4) et le médiastin (7). 6, 8, 9 sont trois cellules placées en face du parenchyme. 14 est un exemple de photomultiplicateur complet monté avec guide de lumière 5. Toutes les autres cellules sont identiques. En 11 et 13 : Lissajous de différentes phases pulmonaires; en 12 : Cinédensigrammes simultanés des trois cellules 6, 8, 9.

b. Cœur : Les cellules 2 et 15 donnent la Lissajou 1. En cas de rotation, 2 est influencée avant 15 par le ventricule *droit* qui se trouve au-delà du sillon interventriculaire 17-18.

ruban magnétique. Les oscillographes servent à localiser le phénomène dans le temps et l'espace. Ces courbes peuvent être directement codées en valeur digitale et être traitées par le calcul électronique automatique selon la méthode que nous utilisons avec R. Koechlin en cardiologie.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 458; 241, 1955, p. 1875.

(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3139.

(3) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3084.

(4) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1728; *Encycl. méd. Chirurg.*, n° 32-326 A 10, octobre 1963.

(12, *rue Jacques-Bingen, Paris*, 17e.)

BIOCHIMIE CELLULAIRE. — *Identification d'une nitrate-réductase assimilatrice d'origine bactérienne.* Note (*) de M. **Francis Pichinoty**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Une bactérie aérobie stricte qui assimile, mais ne respire pas NO_3^-, a été isolée du sol. Elle possède une nitrate-réductase dont les propriétés sont identiques à celles de l'enzyme B découverte chez une souche de *Micrococcus denitrificans*. Grâce à leurs comportements différents à l'égard du chlorate, les deux nitrate-réductases bactériennes connues, peuvent être distinguées l'une de l'autre : ClO_3^- est un substrat de l'enzyme respiratoire A, et un inhibiteur de l'enzyme assimilatrice B.

1. *Introduction.* — Nous avons précédemment montré que la souche n° 4 de *M. denitrificans*, possède deux nitrate-réductases A et B [1]. L'enzyme A utilise NO_3^- et ClO_3^- comme substrats, et exerce une fonction respiratoire; elle est inductible et sa formation est réprimée par O_2. Par contre, la réductase B qui ne catalyse pas la réduction de ClO_3^-, est inhibée par ce composé; de plus, elle est synthétisée par les cultures aérobies sans nitrate. Il était difficile de déterminer quelle est la véritable fonction physiologique de B chez *M. denitrificans*, car A peut sans doute intervenir, à la fois, dans la respiration et l'assimilation de NO_3^-. Pour répondre à la question posée, il eût fallu, par exemple, rechercher si un mutant possédant B mais dépourvu de A, est encore capable de respirer ou d'assimiler NO_3^-. L'isolement d'un tel mutant pouvant se heurter à de sérieuses difficultés pratiques, il nous a semblé plus facile d'isoler, à partir d'un milieu naturel, une bactérie capable d'utiliser NO_3^- comme aliment azoté, dépourvue de la faculté de respirer ce substrat. Si un tel organisme possède B mais point A, on doit admettre que : *a.* B a seulement une fonction nutritive et n'intervient pas dans la réduction dissimilatrice de NO_3^-; *b.* la respiration bactérienne du nitrate requiert probablement toujours la présence de A.

2. *Isolement et principaux caractères de la bactérie* P. — Nous avons réussi à isoler une bactérie répondant à nos exigences, que nous désignerons dorénavant par la lettre P, à partir d'une culture d'enrichissement réalisée en aérobiose, à 32°, sur un milieu synthétique contenant du citrate comme source de carbone et d'énergie et du nitrate comme seul aliment azoté. L'ensemencement initial a été effectué avec de la terre de jardin. Une culture pure a été obtenue après deux isolements successifs sur milieu solide. Pour l'instant, P n'a point été identifiée. Voici ses principaux caractères : *a.* bacille Gram-négatif; *b.* incapable de fermenter le glucose; *c.* aérobie strict : ne se développe pas, en l'absence de O_2, dans un milieu glucosé contenant l'un des substrats respiratoires suivants, nitrate, nitrite, oxyde nitreux, tétrathionate et fumarate; *d.* assimile NH_4^+ et NO_3^-;

e. ne fixe pas N_2. Notre souche est conservée, à l'état lyophilisé, par le Centre international de Lausanne, où elle porte le n° 2392.

3. *Propriétés de la nitrate-réductase.* — Les extraits ont été obtenus par traitement sonique de suspensions cellulaires provenant de cultures aérobies, réalisées dans des fioles à toxine agitées, à 32°, sur un milieu synthétique à base de glucose et de nitrate. Dans quelques cas, nous avons préféré utiliser des cultures sur milieu complexe contenant de la bactopeptone, de l'extrait de levure et des casaminoacides Difco, en plus des sels minéraux, du glucose et du nitrate. Comme on le verra plus loin, celles-ci donnent des extraits plus actifs qui conviennent mieux pour l'étude de l'enzyme. La plupart de nos mesures d'activité ont été effectuées avec le benzyl-viologène comme transporteur d'électrons, à 37°, en tampon phosphates pH 7, à l'aide d'une technique manométrique qui a déjà été décrite [2].

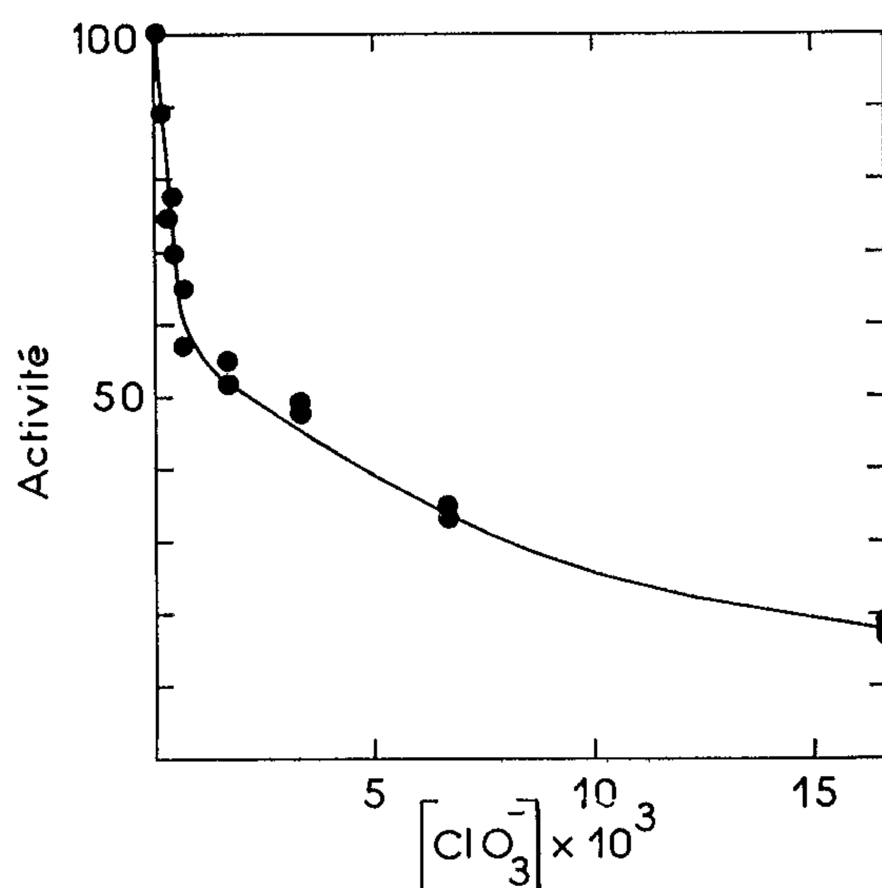
P ne produit jamais l'enzyme A, puisque, quelle que soit la composition du milieu de culture, les extraits sont toujours dépourvus d'activité chlorate-réductase. Néanmoins, les cellules réduisent NO_3^- en NO_2^- aux dépens du glucose, et les extraits catalysent la réduction de NO_3^- en présence de benzyl-viologène réduit. Il en résulte que P synthétise une nitrate-réductase qui ne catalyse pas la réduction de ClO_3^-. Nous avons étudié les propriétés de cette enzyme afin de savoir si elle est identique ou différente de la réductase B de *M. denitrificans*.

L'enzyme utilise les formes réduites du benzyl-viologène, du méthyl-viologène et du FMN, comme donatrices d'électrons. Aux erreurs d'expérience près, les constantes mesurant son affinité envers ces trois transporteurs, sont identiques à celles de B. Par contre, dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire en aérobiose, le DPNH et le TPNH ne sont point utilisés.

Son pH optimal est 6,65, alors que celui de B est 6,4.

Lorsque les extraits sont soumis à une centrifugation rapide (140 000 g; 2 h), on retrouve 75 à 85 % de l'activité dans le surnageant. Après extraction des cellules, l'enzyme se présente donc sous la forme soluble.

La réductase mise à incuber avec ClO_3^-, pendant au moins 30 mn, avant l'addition du substrat, est fortement inhibée par ce composé. En revanche, si ClO_3^- est ajouté à l'extrait en même temps que NO_3^-, aucune inhibition ne se manifeste. Lorsque la concentration de ClO_3^- est $1{,}665 \cdot 10^{-2}$ M, le taux d'inhibition est compris entre 80 et 85 %; il semble tendre vers une limite proche de 85 % quand $[ClO_3^-]$ atteint des valeurs plus élevées. On remarquera aussi que l'effet inhibiteur commence à se manifester lorsque $[ClO_3^-]$ est encore très faible. Sur la figure, se trouvent représentées les variations de l'activité en fonction de $[ClO_3^-]$. L'enzyme est également inhibée par CN^- et N_3^-. Dans le cas de N_3^-, nous avons tracé la courbe figurant les variations de l'activité en fonction du logarithme de la concentration de l'inhibiteur : elle est semblable à celle de B. Autrement dit, les deux enzymes présentent à peu près le même degré de sensibilité à l'égard de l'azothydrate. Enfin, l'inhibition provoquée par ClO_3^-, CN^- et N_3^-, n'est point compétitive.



Inhibition de la nitrate-réductase par le chlorate à différentes concentrations. L'extrait est mis à incuber avec ClO_3^- avant l'addition de NO_3^-.

Tous nos résultats soutiennent l'opinion selon laquelle la nitrate-réductase de P est identique, ou tout au moins très semblable, à l'enzyme B de *M. denitrificans* ([1]).

4. *Régulation de la biosynthèse et de la fonction de l'enzyme.* — L'activité spécifique des extraits de cultures aérobies sur milieu synthétique, subit d'assez grandes variations d'une culture à l'autre. Cependant, elle reste généralement comprise entre les valeurs extrêmes 1 et 10 μmoles NO_3^-/h/mg d'azote, et ceci, quel que soit l'aliment azoté (NH_4^+, NO_3^- ou $NH_4^+ + NO_3^-$). Il en résulte deux faits importants : *a.* l'enzyme est vraisemblablement constitutive puisqu'elle est formée par les cultures sans NO_3^-; *b.* sa synthèse n'est point réprimée par le produit ultime de la réduction assimilatrice du nitrate, l'ion NH_4^+. Rappelons que l'enzyme B de *M. denitrificans* ([1]) et la nitrate-réductase de *Photobacterium sepia* ([3]), donnent lieu à une situation similaire. Enfin, les cultures sur milieu complexe fournissent des extraits doués d'une activité spécifique quatre à cinq fois plus élevée.

Dans les suspensions cellulaires, en présence de glucose comme donateur d'hydrogène, la fonction de la réductase est inhibée d'une manière réversible par O_2 : la formation de NO_2 est fortement réduite pendant l'aération et reprend lorsque cesse le barbotage d'air. En empêchant la réduction de quantités de nitrate supérieures aux besoins de la cellule, cet effet exerce sans doute une fonction régulatrice sur le métabolisme azoté des cultures aérobies.

5. *Conclusions.* — Notre travail montre que l'enzyme dont nous décrivons ici les principales propriétés, possède, chez la bactérie P et probablement aussi chez *M. denitrificans*, une fonction nutritive. Nous disposons maintenant d'un moyen très simple permettant de distinguer aisément les

deux nitrate-réductases bactériennes connues : le chlorate est un excellent substrat de l'enzyme respiratoire A (1) et un inhibiteur de l'enzyme assimilatrice B.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) *Biochim. Biophys. Acta*, 89, 1964, p. 378.

(2) *Enzymologia*, 26, 1963, p. 176.

(3) D. J. D. Nicholas, W. J. Redmond et M. A. Wright, *J. Gen. Microbiol.*, 35, 1964, p. 401.

(*Laboratoire de Chimie bactérienne, C. N. R. S.,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'alcaloïde extrait d'une Rubiacée-Nauclééc africaine,* l'Ourouparia africana (*G. Don*) *H. Baillon.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Le Département britannique de l'Agriculture de la Sierra Leone a mis à notre disposition une petite quantité de jeunes branches et de vieilles tiges ainsi qu'un échantillon d'herbier feuillé et fleuri prélevé sur la plante même qui les avait fournies. Une étude taxinomique préalable nous a permis de nous assurer qu'il s'agissait bien — comme on nous l'avait annoncé — de la Rubiacée-Nauclééc qu'est l'*Ourouparia africana* et plus exactement de sa variété 1 que G. D. Haviland [1] a distinguée, d'une part des variétés *madagascariensis* et *angolensis*, d'autre part de la variété 4 de cette même espèce.

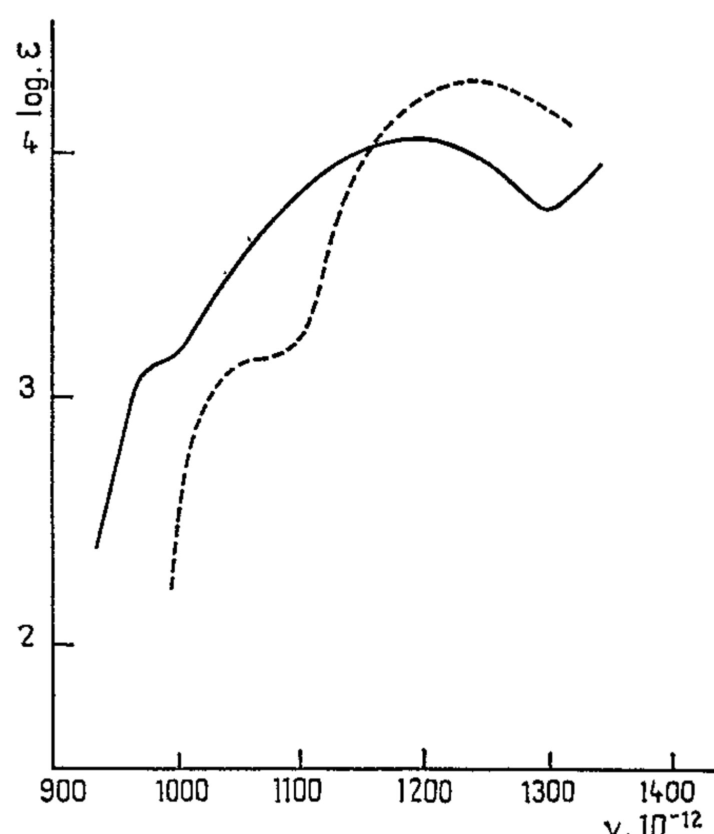
En dépit de la très faible quantité de jeunes tiges dont nous disposions, nous avons réussi à en extraire un alcaloïde que nous avons pu obtenir à l'état cristallisé.

Remarquons tout d'abord que, si le rendement en alcaloïdes bruts a atteint 0,28 % pour les jeunes branches, il n'a pas dépassé 0,08 % pour les vieilles tiges. La méthode d'extraction et de purification a été la suivante : Extraction avec l'appareil de Soxhlet par la benzine de la plante préalablement pulvérisée et malaxée avec une solution aqueuse de carbonate de potassium. Évaporation dans le vide de la solution benzénique sur de l'acide sulfurique très dilué. Filtration de la solution sulfurique ainsi obtenue et alcalinisation du filtrat par le carbonate de potassium. Dissolution dans le chloroforme des bases ainsi précipitées. Filtration de cette solution, puis évaporation dans le vide du filtrat. Dissolution du résidu d'évaporation, dans l'acide formique étendu. Filtration puis précipitation par le carbonate de potassium. Extraction des bases précipitées, par le chloroforme, l'éther acétique et l'éther. Évaporation à sec de ces trois liqueurs extractives puis solution à chaud dans une grande quantité d'éther acétique. Filtration sur Kisselguhr. Concentration de la solution dans l'éther acétique et abandon pendant 24 h à la glacière. On a ainsi une base bien cristallisée qui, à la chromatographie sur papier, paraît unitaire.

Cet alcaloïde ressemble beaucoup à la rhynchophylline, mais sa composition centésimale en est différente. Séchée dans le haut vide, la base de l'*Ourouparia africana* a donné des valeurs microanalytiques de $C = 66,39$ et $H = 7,06$, ce qui correspondrait à la formule $C_{22}H_{26}N_2O_5$ qui exige $C = 66,31$ et $H = 6,58$. Si, après dessiccation, on laisse la base à l'air, la microanalyse de celle-ci révèle alors $C = 63,60$, $H = 6,99$, $N = 6,85$ ce qui s'accorderait avec la formule $C_{22}H_{26}N_2O_5 . H_2O$ qui exige $C = 63,44$, $H = 6,78$, $N = 6,73$. Avec la rhynchophylline, nous avons obtenu comme moyenne

de 5 microanalyses, C=68,59, H=7,08, N=7,40, c'est-à-dire des valeurs qui s'accordent avec la formule $C_{22}H_{28}N_2O_4$. Quant au dosage du méthoxyle, il a fourni, pour le produit desséché puis exposé à l'air, une teneur de 4,12 % au lieu des 15,72 % qui ont été obtenus avec la rhynchophylline et qui correspondent à la présence de deux méthoxyles dans la molécule de celle-ci.

Avec le réactif de Mandelin, notre alcaloïde donne les colorations suivantes [2] : Rouge violet passant à un orangé un peu rabattu de noir qui ne vire pas au vert, même après plusieurs heures. Avec ce même



————	Alcaloïde de l'*Ourouparia africana*.				
Maximums :	968	–	1176	–	
Minimums :	–	1003	–	1288	
- - - - - - - - - -	Rhynchophylline.				
Maximums :	1068	–	1234	–	
Minimums :	–	1083	–	–	

réactif, la rhynchophylline donne une coloration magnifique intermédiaire entre le rouge orangé et l'orangé qui, après 30 mn environ, passe au jaune vert, puis à un vert splendide.

L'alcaloïde de l'*Ourouparia africana* colore le réactif sulfurique formolé en rouge orangé lavé et rabattu (brun roux pâle) tandis que la rhynchophylline fait apparaître au sein de ce même réactif une très belle teinte intermédiaire entre le rouge violet et le violet quoique plus proche du rouge violet que du violet.

En solution dans le chloroforme, le pouvoir rotatoire de l'alcaloïde de l'*Ourouparia africana* est de

$$\alpha[D] = \frac{10 \times 0,3}{0,054 \times 2} = -27^{\circ},7 \quad (\rho = -18'),$$

alors que, dans ce même solvant, celui de la rhynchophylline est de $-24^{\circ},6$.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'alcaloïde de l'*Ouroparia africana* (*fig.*, ———) ressemble à celui de la rhynchophylline (*fig.*, - - - - -) mais avec un déplacement bathochromique très marqué.

Bien que nous n'ayons pu obtenir qu'une très petite quantité de l'alcaloïde principal de l'*Ourouparia africana*, nous avons pu constater qu'il différait de la rhynchophylline non seulement par ses réactions colorées, par son spectre d'absorption dans l'ultraviolet et par son pouvoir rotatoire, mais encore et surtout par ses valeurs microanalytiques. C'est pourquoi nous croyons qu'on peut, dès à présent, le considérer comme un alcaloïde nouveau qui, en raison de l'épithète spécifique de l'*Ourouparia* dont il provient, devra porter le nom d'Africanine.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) G. D. HAVILAND, *J. Linn. Soc.*, Bot., 33, 1897, p. 1-94.

(2) Les colorations sont rapportées aux types du *Répertoire chromatique* de C. LACOUTURE (Paris, 1890).

(14, *rue de la Glacière, Paris,* 13e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Relation entre le tissu conjonctif et l'haptoglobine sérique.* Note (*) de MM. **Jacques-Paul Borel**, **Henri Mouray**, **Jean Moretti** et **Max-Fernand Jayle**, présentée par M. René Fabre.

L'élévation du taux de l'haptoglobine sérique n'est pas due à la prolifération du tissu conjonctif, mais, au contraire, elle est déclenchée par une substance contenue dans le tissu conjonctif normal et libérée de ce tissu dans toute réaction inflammatoire.

Dans toute agression locale ou générale de l'organisme, que la cause soit traumatique, microbienne, virale ou néoplasique, on constate une élévation du taux de l'haptoglobine Hp ([1]). Il est logique de penser qu'il existe une relation entre l'agression du tissu conjonctif et la biosynthèse de Hp. Pour l'expliquer, on a formulé plusieurs hypothèses, dont voici les principales. Selon Gersch et Catchpole ([2]), les glycoprotéines sériques proviendraient de la dépolymérisation des mucopolysaccharides de la substance fondamentale du tissu conjonctif. Mais cette hypothèse a contre elle un faisceau d'arguments qui l'ont fait abandonner par la majorité des auteurs. Les travaux de Shetlar [([3]), ([4]), ([5])] suggèrent, au contraire, que l'élévation du taux des glycoprotéines circulantes serait en corrélation avec la prolifération du tissu conjonctif.

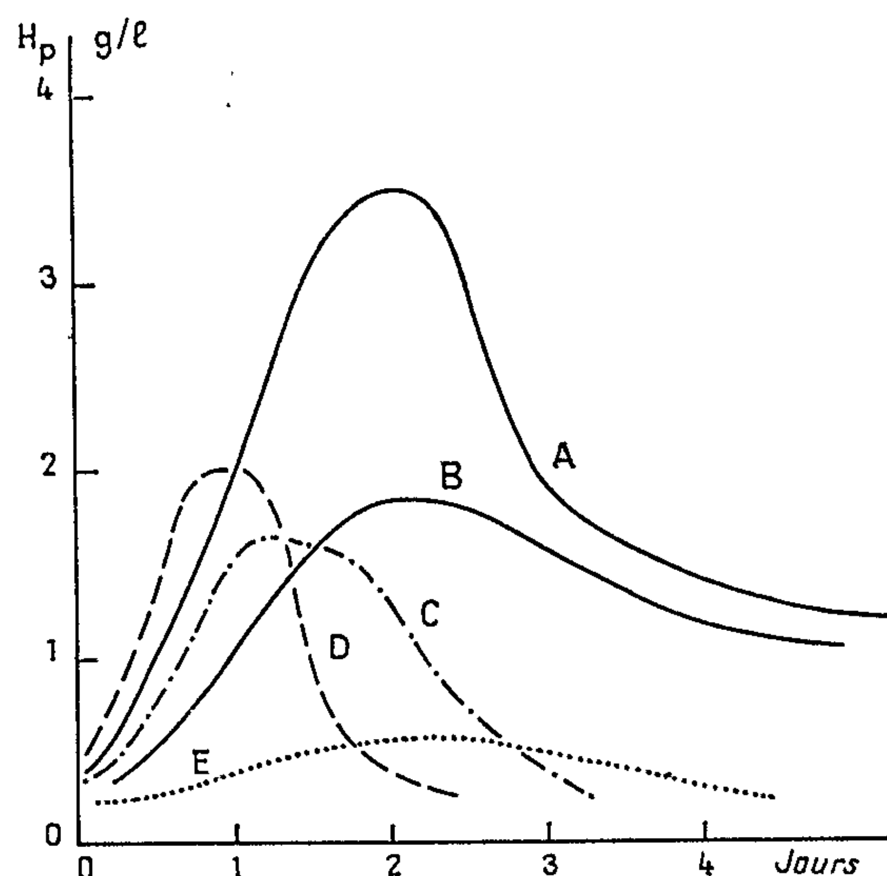
Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons placé, sous la peau de lapins, des morceaux d'éponge de polyvinyle (jusqu'à huit morceaux de $40 \times 20 \times 8$ mm) selon la technique de Boucek ([6]). En même temps, nous avons administré à l'animal, par voie intraveineuse, de l'haptoglobine marquée par ^{131}I. L'animal produit une grande quantité de tissu conjonctif pour enrober les éponges. Malgré cela, le taux de Hp sérique s'élève peu — il ne dépasse pas 1 g/l de sérum — et l'incorporation de Hp marquée dans ce tissu est très faible. Le problème de la relation entre tissu conjonctif et haptoglobine restait donc entier. C'est pourquoi nous avons repris cette question par une étude plus approfondie des divers modes d'agression du tissu conjonctif.

Nous avons d'abord, par injection sous-cutanée d'acide fort ou de base forte, provoqué une lésion nécrosante très localisée, provoquant une réaction inflammatoire limitée. Dans ce cas, l'élévation du taux de Hp est faible, il reste inférieur à 1 g/l. Nous avons ensuite déclenché une réaction inflammatoire plus importante en lésant le tissu conjonctif sans le détruire (injection d'essence de térébenthine, fracture des os, opération chirurgicale, etc.). Le taux de Hp s'élève alors de façon notable : il passe, chez le Lapin, de 0,2 g/l à des valeurs comprises entre 2,5 et 4 g/l et ce, par une montée progressive (*fig.* 1). Le point culminant de la courbe est atteint au bout de 48 à 70 h. Il faut attendre 8 à 10 jours pour que le taux

redevienne normal [(7), (8)]. L'élévation du taux de Hp semble donc liée à l'état inflammatoire : elle est d'autant plus importante que la surface lésée est plus grande.

Nous avons montré ailleurs (9) que Hp est synthétisée par le foie. Ces faits nous ont conduits à émettre l'hypothèse suivante : il existerait dans le tissu conjonctif normal un facteur libéré par la réaction inflammatoire, facteur susceptible de déclencher au niveau du foie une brusque synthèse de Hp.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons prélevé, sur des lapins, différents organes contenant à des taux divers, du tissu conjonctif : foie, cœur,



Variations du taux de l'haptoglobine sérique chez des lapins ayant reçu en injection :
A, 2 ml d'essence de térébenthine (————);
B, 0,5 ml d'essence de térébenthine (————);
C, un extrait de tissu conjonctif sous-cutané (–·–·–·–);
D, un extrait de broyat de muscle (– – – – –);
E, un extrait de broyat de foie (.......).

poumon, muscle; nous avons également recueilli les fines pellicules de tissu sous-cutané chez des lapins normaux et chez des animaux ayant reçu 2 jours auparavant une injection sous-cutanée d'essence de térébenthine. Chaque fois, nous avons pesé 3 g de tissu frais, nous les avons broyés très finement à froid avec un appareil Ultra-Turrax. La pulpe ainsi obtenue est mise dans 20 ml de sérum physiologique et laissée une nuit à 0°C. Le surnageant est alors dialysé contre du sérum physiologique, centrifugé à 0°C pendant 10 mn à 35 000 g et injecté à deux animaux, qui reçoivent donc chacun 10 ml d'extrait. Le tableau I donne la teneur du sérum en Hp, exprimée en grammes par litre, en fonction du temps, pour les différents organes et tissus étudiés (valeurs moyennes obtenues après quatre expériences).

TABLEAU I.

Variations du taux de l'haptoglobine en fonction du temps.

	6 h.	24 h.	48 h.	72 h.
Foie...........................	0,5	0,4-0,7	0,3-0,4	0,1
Poumon........................	0,5	1,4	0,8	0,3
Muscle.........................	1,4	1,8-2,0	0,8-1,2	0,3-0,8
Tissu sous-cutané normal.........	0,4	1,5-1,7	1,7-2,0	0,5
Tissu sous cutané + térébenthine...	1,0	1,5-1,7	0,6	0,4

L'examen de ces nombres montre que l'élévation du taux de Hp est d'autant plus forte que l'extrait provient d'un organe plus riche en tissu conjonctif. De plus, le tissu sous-cutané provenant d'un lapin ayant reçu une injection d'essence de térébenthine ne donne pas une élévation supérieure à celle donnée par le tissu normal. Enfin, d'une manière générale, le sommet de la courbe est atteint avant la 30e heure après l'injection de l'extrait, donc beaucoup plus vite qu'après l'injection de térébenthine. L'effet stimulant de l'extrait est à la fois plus rapide et plus fugace que celui de l'essence : l'animal retrouve son taux normal de Hp au bout de 3 jours après l'injection au lieu de 10 à 12 jours. Cette retombée rapide démontrerait, si besoin était, que l'élévation n'est pas due à une infection microbienne.

Le produit libéré par le broyage du tissu conjonctif agit-il directement sur le foie ? Pour le savoir, nous avons ajouté l'extrait obtenu à partir de 3 g de tissu à 200 ml de sang au début d'une perfusion de foie isolé, selon la technique décrite dans une Note précédente ([9]). Au bout de 5 h, l'extrait n'avait pas encore commencé à stimuler le foie, alors que le même extrait, injecté à deux lapins, déclenchait l'élévation habituelle. Ce fait nous incite à penser que l'extrait doit subir dans l'organisme, hors du foie, un certain métabolisme avant de donner le produit actif sur la biosynthèse hépatique. Cela explique que la montée du taux de Hp ne soit pas immédiate, mais cependant plus rapide qu'avec la térébenthine. La biosynthèse de Hp à partir des acides aminés marqués et des glucides marqués est rapide : quelques minutes seulement après l'injection de ces produits radioactifs, on obtient Hp marquée; mais le taux de production de Hp par le foie est faible, malgré la stimulation par le produit libéré par le conjonctif.

Nous n'avons pas encore isolé le produit actif. Il n'est pas dialysable; il perd une partie de son activité quand on le chauffe; il la perd également avec le temps. Il précipite par le sulfate d'ammonium.

Ce travail n'explique pas le rôle physiologique de Hp. Il rend compte, du moins, de la relation bien établie entre l'élévation du taux de Hp et l'atteinte du tissu conjonctif traduite par la réaction inflammatoire.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) M. F. JAYLE et E. DORMANN, *Nouv. Rev. fr. Hémat.*, 2, 1962, p. 490.

(2) I. GERSCH et H. R. CATCHPOLE, *Perspectives in Biology and Medicine*, 3, 1941, p. 177.

(3) M. R. SHETLAR, J. V. FOSTER, C. L. SHETLAR et M. R. EVERETT, *Cancer Research*, 9, 1949, p. 515.

(4) M. R. SHETLAR, C. L. SHETLAR et R. W. PAYNE, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 14, 1954, p. 834.

(5) M. R. SHETLAR, K. H. KELLY, J. V. FOSTER, C. L. SHETLAR et M. R. EVERETT, *Amer. J. Obst. Gynéc.*, 59, 1950, p. 1140.

(6) R. J. BOUCEK et N. L. NOBLE, *A. M. A. Arch. Path.*, 59, 1955, p. 553.

(7) H. MOURAY, J. MORETTI et M. F. JAYLE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4871.

(8) M. F. JAYLE, J. MORETTI et H. MOURAY, *Nouv. Rev. franç. Hémat.*, 2, 1962, p. 473.

(9) H. MOURAY, J. MORETTI et M. F. JAYLE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5095.

(*Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine,*
45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Obtention d'une β-mannanase à partir des semences germées du Fenugrec.* Note (*) de Mlle **Simone Beaugiraud** et M. **François Percheron**, présentée par M. René Fabre.

A partir d'un extrait aqueux de semences germées de Fenugrec, les auteurs ont pu, par précipitation fractionnée avec le sulfate d'ammonium, séparer une β-mannanase de l'α-galactosidase qu'elle accompagne.

Parmi les enzymes hydrolysant les polysaccharides, les β-mannanases ont fait jusqu'à maintenant l'objet d'un nombre relativement restreint de recherches. Leurs substrats sont essentiellement des polysaccharides constitués par des chaînes de restes β-D-mannosyl reliés en ($1 \rightarrow 4$), chaînes linéaires (mannanes proprement dites), ou portant des ramifications (galactomannanes par exemple). Ces enzymes accompagnent le plus souvent des osidases (galactosidases, glucosidases), et leur activité fut mise à profit fréquemment lors de l'étude de la structure des galactomannanes ou des glucomannanes. Par contre, l'isolement, ou la détermination de l'activité des β-mannanases ont rarement été réalisés. La répartition de la β-mannanase chez les champignons lignicoles est à l'étude ([1]), et une galactomannane dépolymérase a été décrite dans les semences germées de *Leucæna glauca*, Légumineuses ([2]). Tout récemment enfin, Reese ([3]) a étudié la séparation des β-mannanases fongiques.

Précédemment, l'un d'entre nous ([4]) avait obtenu à partir des semences germées du Fenugrec (*Trigonellum fœnum græcum*, Légumineuses) une préparation enzymatique partiellement purifiée, riche en α-galactosidase. Cette préparation scindait la galactomannane du Fenugrec en libérant non seulement du galactose, mais un disaccharide, ce qui laissait pressentir la présence d'une β-mannanase à côté de l'α-galactosidase. Depuis, nous avons pu réaliser un fractionnement des enzymes, et nous décrivons ci-dessous le procédé utilisé, ainsi que quelques propriétés de la β-mannanase du Fenugrec.

Extraction et fractionnement des enzymes. — L'extraction est réalisée comme indiqué précédemment ([4]) à partir de la totalité des semences germées de Fenugrec, et la solution enzymatique obtenue est dialysée contre de l'eau distillée, toutes les opérations étant effectuées en chambre froide ou en centrifugeuse réfrigérée. Les conditions d'enrichissement en β-mannanase sont défavorables, car cette dernière se trouve en quantité très inférieure à celle de l'α-galactosidase.

L'électrophorèse en débit continu permet l'obtention d'α-galactosidase dépourvue de β-mannanase, mais non l'inverse.

La précipitation fractionnée des enzymes par le sulfate d'ammonium a conduit à de meilleurs résultats : la solution enzymatique brute a été

additionnée progressivement de sulfate d'ammonium, de façon à réaliser successivement des teneurs en sel correspondant à 10, 20, 30, ..., 80, 90 % de la saturation. A chaque stade, le précipité protéique fut recueilli par centrifugation, redissous dans l'eau distillée et dialysé. Sur chaque fraction, nous avons effectué le dosage des protéines totales par la méthode de Lowry ([5]), et la détermination des activités enzymatiques, en se plaçant dans des conditions où ces activités varient de façon linéaire en fonction du temps. Les fractions intéressantes correspondent aux précipités obtenus entre 40 et 80 % de saturation en sulfate d'ammonium.

Dosage de l'α-galactosidase : Hydrolyse pendant 30 mn de phényl-α D-galactoside 0,01 M, en milieu tamponné à pH 4,6, et dosage du galactose libéré par la méthode de Somogyi ([6]).

Dosage de la β-mannanase : Hydrolyse d'une suspension de mannane du corozo, à pH 5,3 pendant 125 mn, et dosage des groupements réducteurs apparus, par la méthode de Somogyi.

L'activité enzymatique fut exprimée en *unités* correspondant à une micromole de groupement réducteur apparu par minute, rapporté à 1 μg de protéine présente dans la préparation. Nos résultats figurent dans le tableau ci-dessous.

Pourcentage de saturation en sulfate d'ammonium lors de la précipitation.	Activité, en unités $\times 10^6$.	
	α-galactosidase.	β-mannanase.
0-40	10	12
40-50	500	13
50-60	1 140	16
60-70	100	30
70-80	0	42
80-90	0	7,5

Nous constatons que l'α-galactosidase est complètement précipitée lorsque la concentration en sulfate d'ammonium atteint 70 % de la saturation, et qu'elle reste accompagnée de faibles quantités de mannanase.

Par contre, la précipitation entre 70 et 90 % de la saturation en sel, conduit à l'obtention de β-mannanase dépourvue d'α-galactosidase. Bien que l'activité mannanasique reste assez faible, les fractions purifiées permettent d'étudier la spécificité de cette polysaccharidase vis-à-vis de substrats variés.

Propriétés de la β-mannanase : En choisissant comme substrat la mannane du corozo, nous avons déterminé le pH optimal de la β-mannanase, qui est de 5,3.

Nous avons examiné par chromatographie les produits d'hydrolyse obtenus à partir de cette même mannane : l'enzyme libère toute une série d'oligomannosides, mannobiose, mannotriose, mannotétrose, etc. La réduction de ces substances par le borohydrure de potassium conduit

aux mannosidomannitols correspondants. L'isolement de ces oligomannosides et oligomannosidomannitols est en cours, par chromatographie sur colonne, et ces dérivés permettront de suivre le mode d'action de la β-mannanase en fonction du degré de polymérisation de ces substrats.

(*) Séance du 16 novembre 1964.
(1) H. LYR, *Z. allgem. Mikrobiol.*, 3, 1963, p. 25.
(2) J. W. HYLIN et K. SAWAI, *J. biol. Chem.*, 239, 1964, p. 990.
(3) E. T. REESE, *Canad. J. Microbiol.*, à paraître (Communication privée).
(4) J. E. COURTOIS et F. PERCHERON, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 167.
(5) O. H. LOWRY, *J. biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(6) M. SOMOGYI, *J. biol. Chem.*, 160, 1945, p. 61.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Parallélisme entre les effets protecteur et inhibiteur de la L-lysine sur une aspartokinase de* Escherichia coli [1]. Note (*) de MM. **Jean-Claude Patte** et **Georges N. Cohen**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'inhibition de la lysine-aspartokinase et la protection de cette enzyme par la lysine sont caractérisées par des effets coopératifs de cet aminoacide. Les deux phénomènes doivent donc être les manifestations d'une réaction unique, la formation du complexe enzyme-effecteur, et peuvent être expliqués par une modification conformationnelle de la protéine allostérique.

Il a été montré que, dans de nombreux cas [[2] à [5]], les enzymes soumises à une inhibition par le produit terminal d'une chaîne de biosynthèse sont protégées contre l'inactivation thermique par ce produit terminal inhibiteur.

Ces protéines allostériques présentent d'autre part des caractéristiques cinétiques particulières, dont la plus remarquable est l'existence d'effets coopératifs entre molécules d'inhibiteur [6].

Dans la chaîne de biosynthèse de la famille de l'aspartate que nous étudions chez *Escherichia coli*, l'une des enzymes, l'aspartokinase sensible à la lysine, fait partie de ce groupe de protéines; la lysine est un rétro-inhibiteur de l'activité [3]; l'inhibition est de type non compétitif vis-à-vis de l'aspartate [3], et il existe un effet coopératif entre molécules de lysine [7]; de plus, cet aminoacide est un protecteur efficace contre l'inactivation thermique [3].

Nous avons étudié la protection de cette enzyme contre l'inactivation thermique en fonction de la concentration de L-lysine.

Cette inactivation est une réaction du premier ordre, et obéit par conséquent à la relation $A = A_0\, e^{-kt}$, A étant l'activité résiduelle au temps t, A_0 l'activité initiale et k la constante de vitesse d'inactivation. Les valeurs de k ont été calculées d'après les valeurs de demi-vies de l'enzyme, mesurées directement sur les courbes expérimentales du premier ordre ($k = \ln 2/\text{demi-vie}$).

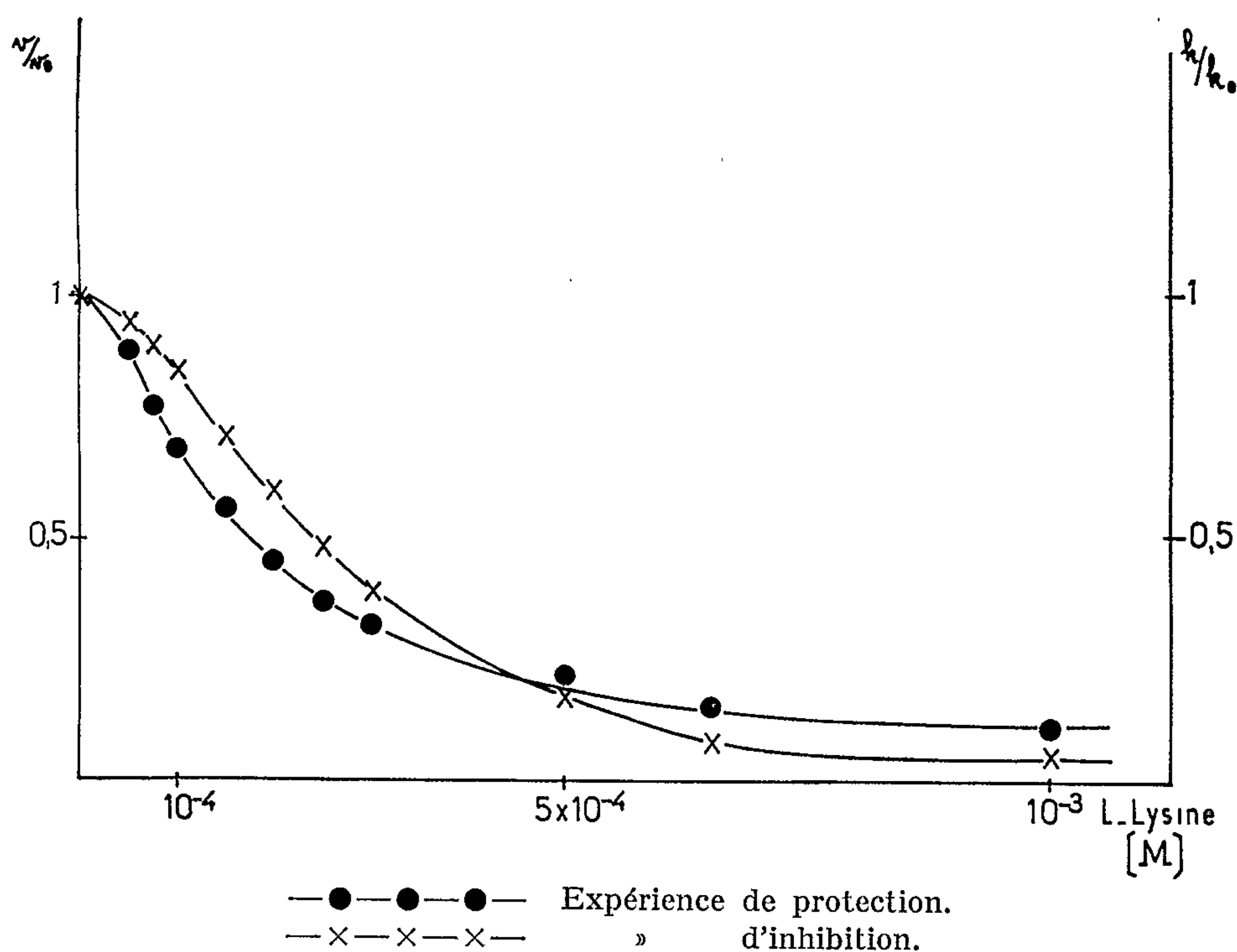
Nous avons comparé l'effet protecteur de la L-lysine à son effet inhibiteur de l'activité.

Dans le cas de la protection, on porte en abscisse la concentration de L-lysine, et, en ordonnée, k/k_0, k_0 étant la constante de vitesse d'inactivation thermique en l'absence de protecteur. L'expression mathématique de ce mode de représentation, précédemment utilisé par Burton [8], est formellement assimilable à la relation de Michaelis et Menten.

Dans le cas de l'inhibition, on porte en abscisse la concentration de L-lysine, et en ordonnée, v/v_0, v étant la vitesse initiale résiduelle pour une concentration donnée d'inhibiteur, v_0 la vitesse initiale en l'absence d'inhibiteur.

On voit sur les courbes de la figure 1 que l'effet coopératif de la L-lysine sur l'aspartokinase, déjà mis en évidence dans le cas de l'étude de l'inhibition de l'activité ([7]), se manifeste également dans la courbe de protection : on peut remarquer que, pour les faibles concentrations de protecteur, cette courbe s'écarte de l'hyperbole théorique de saturation.

Un tel effet coopératif entre molécules de protecteur n'a pas été observé par Changeux ([9]) dans le cas de la thréonine désaminase. On peut admettre, selon la théorie de Monod, Wyman et Changeux ([10]), que les enzymes



—●—●—●— Expérience de protection.
—×—×—×— » d'inhibition.

Expérience de protection. Température d'inactivation : 52,5 ± 0,5°C. Concentration de protéines : 5,6 mg/ml. Des tubes renfermant 1,6 ml de tampon phosphate M/50 pH 6,75, du 2-mercaptoéthanol M/100, du Mg-Titriplex 2.10^{-3} M et de la L-lysine aux concentrations requises, sont préchauffés à la température ci-dessus. Au temps zéro, on ajoute 0,4 ml d'extrait d'*E. coli* K 12 Hfr H partiellement purifié, préparé selon ([7]). Des parties aliquotes sont prélevées à des temps donnés, et refroidies à + 4°C. La mesure de l'activité de l'aspartokinase est alors effectuée sur 0,05 ml, selon ([3]), en présence de L-thréonine 10^{-2} M pour inhiber l'activité de la thréonine-aspartokinase qui pourrait contaminer la fraction protéique utilisée. La concentration de L-lysine apportée par l'extrait n'inhibe pas l'activité enzymatique.

Expérience d'inhibition : effectuée selon ([7]). Concentration de protéines dans le test d'activité : 0,22 mg/ml.

allostériques existent sous différentes formes oligomériques en équilibre. Dans le cas de la thréonine-désaminase, l'équilibre est modifié par la présence, d'une part du substrat, d'autre part de l'inhibiteur; ces ligands entraînent des transitions allostériques, soit vers la forme S (ayant le moins d'affinité pour l'inhibiteur), soit vers la forme I (ayant le plus

d'affinité pour l'inhibiteur), cette dernière étant la forme naturellement favorisée en l'absence de tout ligand; dans le cas de la lysine-aspartokinase, la forme naturellement favorisée serait la forme S, l'équilibre étant déplacé vers la forme I en présence de l'inhibiteur allostérique.

S'il en est ainsi, dans le cas de l'aspartokinase, les expériences d'inhibition et de protection sont l'étude de la même transition S → I, mettant en évidence les effets coopératifs de l'effecteur. Dans le cas de la thréonine-désaminase ([10]), la forme de la courbe d'inhibition, effectuée en présence de substrat, reflète cette même transition S → I; mais l'étude de la protection, effectuée en l'absence de substrat, est réalisée sur la seule forme I, sans impliquer de transition allostérique.

Les résultats différents obtenus avec ces deux enzymes peuvent être ainsi expliqués.

Un parallélisme entre les modes d'action de l'effecteur en tant qu'inhibiteur et en tant que protecteur était déjà déduit des résultats obtenus avec des mutants d'*E. coli* dont une enzyme rétro-inhibable est modifiée de telle sorte que l'affinité apparente pour l'inhibiteur est considérablement diminuée. L'étude de ces enzymes [([5]), ([11])] a mis en évidence que la concentration d'effecteur nécessaire pour obtenir une protection contre des agents inactivants est soumise à une variation parallèle.

Les résultats présentés ici montrent que les modalités mêmes de l'inhibition de l'aspartokinase et de la protection par la lysine contre la dénaturation thermique sont toutes deux caractérisées par des propriétés coopératives de la lysine. Les deux phénomènes doivent donc être les manifestations d'une réaction unique, la formation du complexe enzyme-effecteur. Ils peuvent être expliqués par une modification conformationnelle de la protéine allostérique.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

([1]) Ce travail a bénéficié de subventions de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique et du Commissariat à l'Énergie atomique.

([2]) J.-P. Changeux, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 313.

([3]) E. R. Stadtman, G. N. Cohen, G. Le Bras et H. de Robichon-Szulmajster, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2033.

([4]) R. G. Martin, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 257.

([5]) G. N. Cohen, J. C. Patte, P. Truffa-Bachi, C. Sawas et M. Doudoroff, *Colloque international C. N. R. S. sur les mécanismes de régulation des activités cellulaires chez les microorganismes*, Marseille, 1963 (sous presse).

([6]) J.-P. Changeux, A. Ullman et J. Monod, *Ibid.*

([7]) J. C. Patte et G. N. Cohen, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1255.

([8]) K. Burton, *Biochem. J.*, 48, 1951, p. 458.

([9]) J.-P. Changeux, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 497.

([10]) J. Monod, J. Wyman et J.-P. Changeux, *J. Mol. Biol.* (sous presse).

([11]) J. C. Patte, P. Truffa-Bachi et G. N. Cohen, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(*Laboratoire d'Enzymologie du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

MICROBIOLOGIE. — *Synthèse d'un polysaccharide par les sphéroplastes d'*E. Coli. Note (*) de MM. **Jean Guillaume, Jean-Claude Derieux, Guy Martin, Marc Catsaras** et Mlle **Marie-France Scherpereel**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les sphéroplastes d'*E. coli* synthétisent un polysaccharide formé de glucose, de galactose, de fucose et d'un acide uronique, semblable à celui synthétisé par les bactéries de certains mutants muqueux.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit le mode d'obtention de mutants d'*E. coli*, capables de synthétiser en abondance un polysaccharide donnant un aspect muqueux à leurs colonies. Ces mutants sont isolés par cultures successives, sous forme de sphéroplaste, au sein d'un milieu gélosé. L'étude de la sélection de ces mutants nous a amenés à rechercher l'effet des substances inductrices de sphéroplastes sur la formation de la substance muqueuse. Dans la présente Note, nous montrons que tous les sphéroplastes d'*E. coli* que nous avons pu obtenir, synthétisent un composé polysaccharidique semblable à celui secrété par les mutants muqueux.

Technique. — Souches d'*E. coli* utilisées : divers mutants de la souche K 12; souche 36 Burnet et différents sérotypes d'*E. coli.*

Les cultures de sphéroplastes en surface sont réalisées, soit sur milieu B. P. G., gélosé à 1,5 % contenant de la B-péniciline (1200 U/ml), du saccharose (10 %) et du sulfate de magnésium (0,2 %), soit sur ce même milieu sans saccharose, lorsque la substance inductrice est le glycocolle (0,4 M). En milieu liquide, les sphéroplastes sont préparés par la méthode de Nisman [2]. L'isolement du polysaccharide a été décrit par ailleurs [1]. L'identification des oses est réalisée par chromatographie sur papier après hydrolyse chlorhydrique; l'évaluation quantitative du polysaccharide est faite soit par dosage du fucose [3] soit par mesure de radioactivité quand sa synthèse a été effectuée en présence de glucose U-^{14}C.

Résultats. — Par étalement en masse de la souche K 12 à la surface d'un milieu d'induction et après incubation à 30°C, on observe l'apparition d'une culture présentant un aspect muqueux, et composée de sphéroplastes mélangés à quelques bactéries plus ou moins modifiées. La réversion sur milieu en l'absence d'inducteur permet d'obtenir une faible proportion de colonies bactériennes muqueuses, insuffisante pour expliquer l'aspect de l'ensemble de la culture de sphéroplastes. L'isolement des colonies de sphéroplastes qui par réversion ne donnent aucun mutant muqueux, a été réalisé en effectuant une réversion avant chaque subculture sur milieu d'induction. Dans ces conditions, on obtient, avec la plupart des souches d'*E. coli*, une culture de sphéroplastes dont l'aspect est muqueux.

Étude de la substance muqueuse : extraite des cultures en surface, elle est de nature polysaccharidique et composée de glucose, galactose, fucose et d'un acide uronique. Les dosages des constituants n'ont pu être réalisés que sur le polysaccharide marqué au ^{14}C, synthétisé par les cellules non proliférantes : les bactéries en début de phase de croissance sont mises en suspension (2.10^{7} cellules/ml) dans une solution de glucose 2.10^{-3} M additionnée de glucose U-^{14}C; les sphéroplastes obtenus en milieu liquide, sont, après lavage, mis en suspension dans le milieu I ([2]) additionné de glucose; on incube 4 h à 30°C avec agitation.

TABLEAU I.

Millimicromoles de glucose utilisées pour la synthèse du polysaccharide par 1.10^{8} cellules non proliférantes.

	Bactéries.	Sphéroplastes.
H fr C	5,6	232,0
36 Burnet	8,0	802,0

Sur le tableau I, on constate que la synthèse du polysaccharide par les souches non muqueuses H fr C et 36 Burnet est pratiquement nulle tandis que celle effectuée par le même nombre de sphéroplastes en dérivant est nette. En outre, les trois principaux composants des polysaccharides formés par les bactéries de souches muqueuses ou par les sphéroplastes sont dans des rapports sensiblement égaux (tableau II). Il apparaît donc que les sphéroplastes d'*E. coli*, quelle que soit la souche dont ils proviennent, synthétisent le même polysaccharide que les mutants muqueux.

TABLEAU II.

Pourcentages relatifs de glucose, galactose et fucose ^{14}C provenant de l'hydrolyse des polysaccharides synthétisés par les bactéries et les sphéroplastes.

		Glucose.	Galactose.	Fucose.
H fr C.	Bactéries	–	–	–
	Sphéroplastes	35	26	39
M.G.1. (H fr C muqueux).	Bactéries	32	24	44
	Sphéroplastes	32	27	41
M.G.8. (H fr C muqueux).	Bactéries	34	24	42
	Sphéroplastes	30	26	44

Nous avions pensé que l'inhibition de la synthèse de la paroi, provoquée par les inducteurs, pouvait affecter la formation des polysaccharides pariétaux dont les constituants seraient éliminés sous forme de la substance muqueuse. Deux expériences permettent de rejeter cette hypothèse : d'une part, celle décrite dans le tableau III, montre que des sphéroplastes, provenant de sérotypes dépourvus de fucose (O 26-B 6) produisent le

TABLEAU III.

Sérotypes.	Culture en surface sur B. P. G. en présence de 1200 U de pénicilline par millilitre. µg de fucose du polysaccharide synthétisé par milligramme de cellules sèches.	Aspect morphologique.	Concentration minimale en pénicilline (U/ml) pour obtenir plus de 90 % de sphéroplastes en milieu liquide.
O 26-B 6	102	S*	750
O 55-B 5	0	B*	>5 000
O 86-B 7	5	B+S	3 000
O 111-B 4	2,5	B	>5 000
O 119-B 14	0	B	>5 000
O 125-B 15	210	S	1 000
O 126-B 16	78	S	1 000
O 127-B 8	0	B+S	4 000
O 128-B 12	5	B+S	2 000

S*, sphéroplastes ; B*, bactéries.

polysaccharide muqueux contenant du fucose. Les différences dans la synthèse du polysaccharide sont dues à l'aptitude diverse des souches d'*E. coli* à se transformer en sphéroplastes. D'autre part, la souche W 222-1, galacto-épimérase⁻ donne une culture pure et non muqueuse de sphéroplastes en présence de 1200 U de pénicilline par millilitre; c'est seulement par addition de galactose au milieu que les sphéroplastes synthétisent le polysaccharide. Il ne s'agit donc pas d'un procédé d'excrétion de ces composants polyosidiques, puisqu'en absence de galactose ces sphéroplastes ne sont pas muqueux. Enfin, cette expérience démontre que la formation des sphéroplastes n'est pas liée à la synthèse du polysaccharide.

(*) Séance du 2 novembre 1964.

(1) J.-C. DERIEUX, J. GUILLAUME, G. MARTIN, F. WATTEL et G. LEFRANC, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3663.
(2) B. NISMAN, H. FUKUHARA, J. DEMAILLY et C. GÉNIN, *Bioch. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 704.
(3) Z. DISCHE et L. B. SHETTLES, *J. Biol. Chem.*, 175, 1948, p. 595.

(*Laboratoire de Chimie bactérienne de l'Institut Pasteur, 20, boul. Louis XIV, Lille, Nord.*)

VIROLOGIE. — *Essai d'extraction de virus infectieux à partir des spermatozoïdes de Drosophiles mâles stabilisées.* Note (*) de Mlle **Françoise Bussereau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le rendement en virus infectieux des testicules de mâles stabilisés est inférieur à celui fourni par les mâles non stabilisés. Or, les mâles stabilisés seuls transmettent le virus génétiquement. La récolte virale obtenue provient donc des enveloppes somatiques des testicules et non des spermatozoïdes.

On sait qu'il existe deux types de relations possibles entre le virus σ, responsable de la sensibilité au gaz carbonique, et son hôte la Drosophile; ils ont été appelés : état stabilisé et état non stabilisé ([1]). Le comportement génétique des mâles des deux types est très différent :

— les mâles non stabilisés ne transmettent jamais le virus par hérédité;

— les mâles stabilisés le transmettent à une fraction de leurs descendants. La fréquence de ces descendants, sensibles au gaz carbonique, est ce qu'on a appelé la « valence » du mâle ([2]). En l'absence de tout virus d'origine maternelle, les descendants sensibles d'un mâle stabilisé appartiennent au type non stabilisé.

Il nous a paru intéressant d'essayer d'extraire sous forme de virus infectieux ces particules virales que les expériences de génétique conduisent à localiser dans les spermatozoïdes des mâles stabilisés.

1. *Matériel et techniques.* — Les techniques employées : élevage des Drosophiles, test de la sensibilité au gaz carbonique, extraction, inoculation et dosage biologique du virus ont été décrites précédemment ([3]). La souche de Drosophiles sensibles utilisée dérive d'une souche américaine qui nous a été envoyée par R. Seecoff. Elle a été choisie en raison de la valence moyenne élevée des mâles. Pour tenter d'extraire le virus des spermatozoïdes, les organes sexuels mâles (testicules et vésicules séminales) ont été prélevés par dissection, puis broyés dans une quantité déterminée de liquide physiologique; le plus souvent, le broyage a été réalisé par écrasement des organes frais entre des surfaces de verre dépoli, selon la technique usuelle du laboratoire. Dans quelques cas, cette opération a été précédée d'une dislocation des cellules par les ultrasons, la congélation à l'air liquide ou le traitement par un liquide hypertonique. La suspension obtenue est centrifugée, puis inoculée à des Drosophiles sans virus pour le dosage biologique de σ.

2. *Résultats des broyats d'organes sexuels de mâles stabilisés.* — Sur la figure 1, sont reportés les résultats fournis par 24 mâles individuels. En ordonnée est porté le nombre d'unités infectantes extrait des organes sexuels et en abscisse la valence; celle-ci a été obtenue en croisant chaque mâle, 48 h avant dissection, avec deux femelles vierges sans virus et en

dénombrant ultérieurement les descendants sensibles du croisement. La valence permet de fixer une limite inférieure au nombre de génomes viraux qui doivent exister dans les spermatozoïdes.

On voit, tout d'abord, que le rendement des organes sexuels mâles est très variable, mais reste toujours faible. Il ne présente, d'autre part, aucune corrélation avec la valence. Les organes sexuels fournissent donc une quantité de virus infectieux qui n'atteint tout au plus que le centième du rendement de la mouche totale. La situation n'a pas été changée lorsque le broyat a été précédé d'une dislocation des cellules par les divers trai-

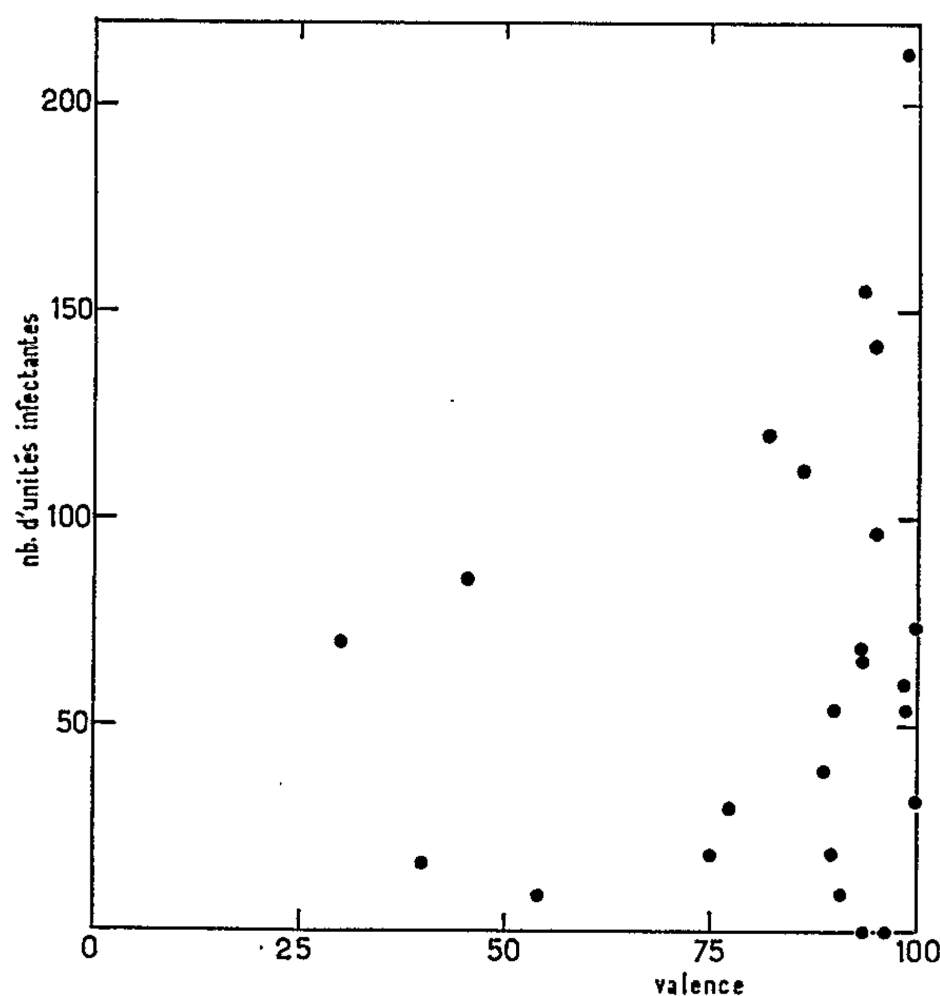


Fig. 1. — Nombre d'unités infectantes extraites des organes sexuels de mâles stabilisés en fonction de leur valence.

tements mentionnés ci-dessus. Cette même quantité, d'autre part, est extrêmement faible par rapport à la masse des génomes viraux qui doivent être présents dans les quelques milliers de spermatozoïdes contenus dans les testicules et les vésicules séminales et les variations individuelles de ces grandeurs sont indépendantes.

On peut alors se demander si le virus infectieux récupéré par broyat des organes sexuels mâles n'est pas simplement celui contenu dans leurs enveloppes somatiques. Cette hypothèse a pu être vérifiée expérimentalement, car elle conduit aux deux conséquences suivantes :

a. Il ne doit pas être possible d'extraire de virus infectieux de femelles vierges sans virus inséminées par des mâles stabilisés;

b. Bien que les mâles non stabilisés ne transmettent jamais le virus, le broyat de leurs organes sexuels doit fournir une quantité de virus analogue à celle obtenue avec les stabilisés.

3. *Résultats des broyats de Drosophiles sans virus inséminées par des mâles stabilisés.* — Chaque mâle est croisé individuellement à deux femelles vierges sans virus; l'une d'elles est conservée et sa ponte permettra de déterminer la valence particulière du mâle, l'autre femelle est broyée 24 h après l'accouplement et l'extrait obtenu est dosé. Le délai de 24 h est suffisant pour que les femelles soient inséminées et assez court pour que le virsu n'ait pas le temps de se développer dans les œufs fécondés.

Onze répétitions de ce type d'expérience ont toutes uniformément donné un résultat nul, bien que les valences des mâles utilisés aient été élevées (63 à 92 %).

4. *Résultats des broyats des organes sexuels de mâles non stabilisés.* — L'expérience réalisée compare le rendement en virus des testicules de mâles individuels stabilisés à celui de mâles non stabilisés, de génotype

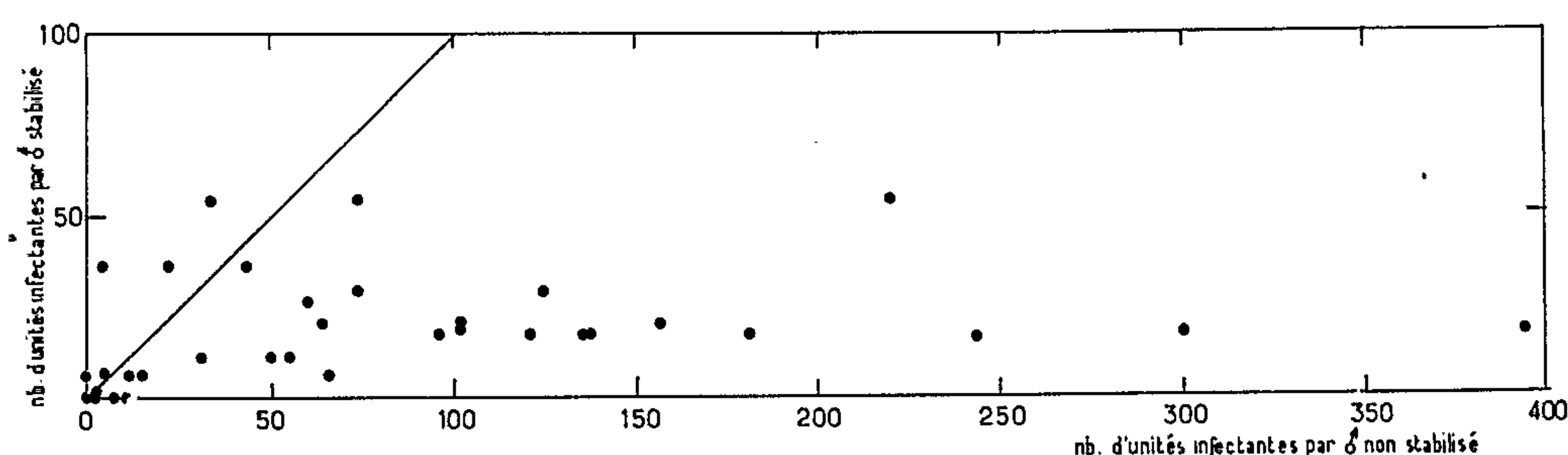


Fig. 2. — Étude corrélative du contenu viral des testicules des mâles stabilisés et de leurs descendants non stabilisés.

semblable et porteurs de la même souche de virus. Treize mâles stabilisés sont étudiés selon le protocole précédent. On trouve que leur valence moyenne s'établit à 75 % et que le broyat de leurs organes sexuels fournit des rendements allant de 0 à 54 unités infectantes avec une moyenne de 19. Parmi les descendants de chacun de ces mâles stabilisés, de 1 à 7 mâles non stabilisés sont recueillis et soumis aux mêmes analyses que leur père. Leur valence a été vérifiée nulle dans tous les cas. Quant au rendement viral, les 34 valeurs obtenues varient de 0 à 394 unités infectantes avec une moyenne de 87. La figure 2 représente ces 34 valeurs en fonction du rendement des testicules des 13 pères stabilisés.

Nous observons donc que chez les mâles non stabilisés, le rendement en virus des organes sexuels est important. Dans 29 cas sur 34, il est même, en fait, supérieur à celui des pères stabilisés.

Conclusion et discussion. — Nous avons trouvé un rendement viral appréciable en broyant les organes sexuels des mâles des deux types génétiques. Nous observons, par ailleurs, que les femelles inséminées par des mâles stabilisés ne contiennent pas de virus extractible. L'ensemble de ces faits permet de conclure avec une assez bonne certitude que le virus

infectieux observé ne provient pas des cellules germinales ou des gamètes, mais des tissus somatiques qui enveloppent les organes sexuels.

On sait que de nombreux arguments amènent Brun (4) et L'Héritier (1) à considérer que, chez les Drosophiles stabilisées, la continuité génétique de l'équilibre virus-cellules n'implique pas la maturation du virus. Lors de la transmission héréditaire du virus par les mâles stabilisés, cet équilibre est détruit puisque les descendants sensibles au gaz carbonique sont tous du type non stabilisé. Les expériences rapportées ici montrent donc que, même dans ce cas, le virus transmis n'est pas sous une forme extractible à l'état infectieux par les procédés habituels.

On sait depuis longtemps par ailleurs (3) que le rendement global des Drosophiles non stabilisées est nettement plus élevé que celui des Drosophiles stabilisées, à génotype et virotype égaux. Nos expériences ont permis de retrouver cette différence au niveau d'un organe particulier, l'enveloppe somatique des testicules.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) PH. L'HÉRITIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 511.
(2) L. GOLDSTEIN, *Thèse*, Paris, 1951.
(3) N. PLUS, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 248.
(4) G. BRUN, *Thèse*, Faculté des Sciences, 1963, Laboratoire de Biologie expérimentale, Orsay, Seine-et-Oise.

(Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Mise en évidence, chez certains Bivalves marins, de systèmes inhibiteurs agissant sur le virus de la mosaïque du Tabac.* Note (*) de M. **Pierre Signoret**, présentée par M. Pierre Lépine.

Des inhibiteurs du virus de la mosaïque du Tabac ont été mis en évidence dans des extraits de plusieurs espèces de Bivalves marins. On a étudié plus spécialement ceux de la Praire.

En 1961, P. Limasset [1] mettait en évidence la présence d'inhibiteurs de virus de végétaux dans les extraits de plusieurs espèces d'animaux marins tels que l'Huître portugaise (*Crassostrea angulata*) et la Moule (*Mytilus edulis* var. *galloprovincialis*).

D'autre part, au point de vue médical C. P. Li [2], en 1960, signalait l'action inhibitrice d'un Gastéropode du Pacifique « l'Abalone » sur la multiplication de certains bactéries et sur le pouvoir infectieux du virus de la poliomyélite. En 1962, C. P. Li et coll. [3] démontraient la présence de substances antibactériennes et antivirus chez l'Huître.

Ces travaux nous ont conduit à poursuivre l'étude de la présence éventuelle de substances antivirus de végétaux chez d'autres représentants de la faune marine.

Des résultats très intéressants ont été ainsi obtenus avec trois espèces de Bivalves marins (Praire, *Venus verrucosa*, Clovisse, *Tapes pullastra*, Palourde, *Tapes decussatus*). Les tests ont été réalisés vis-à-vis du virus de la mosaïque du Tabac qui se prête, mieux que tout autre, à des tests quantitatifs de pouvoir infectieux.

Les animaux préalablement débarrassés de leur coquille étaient broyés en totalité, au broyeur à hélice, en présence d'un volume d'eau désionisée ou d'alcool à 95° égal au poids frais de matériel. L'eau contenue dans la coquille des Bivalves était éliminée avant broyage pour être éprouvée à part dans certaines expériences.

Dans les premiers essais le liquide obtenu après broyage était clarifié par simple passage sur étamine; cette opération fut ensuite complétée par une centrifugation à faible vitesse. On obtenait ainsi un liquide conventionnellement désigné sous le nom de « broyat », utilisé tel quel dans le cas du broyat aqueux. Le broyat alcoolique, concentré sous vide à température inférieure à 40°C afin d'éliminer l'alcool, était repris par un volume d'eau désionisée tel que la dilution obtenue soit identique à celle du broyat aqueux.

Les essais étaient réalisés sur le *Nicotiana glutinosa* ou sur le Tabac *Xanthi nc*, plantes hypersensibles réagissant par des lésions locales. On choisissait des plantes homogènes de même âge qu'on décapitait au même niveau en laissant trois feuilles d'âge identique. La technique

utilisée dans ces recherches préliminaires était celle des feuilles entières : chaque feuille était inoculée avec une préparation de virus avant ou après avoir été traitée avec l'un des « broyats », appliqué sur la face supérieure au moyen d'un pinceau. Les feuilles témoins étaient traitées avec un pinceau imbibé d'eau désionisée de façon que toutes les plantes soient dans les mêmes conditions. Chaque essai comportait quatre lots comprenant chacun trois plantes traitées et trois plantes témoins (soit neuf répétitions).

Les différents lots sont ainsi désignés :

Lot A traité 24 h *avant* l'inoculation } Prétraitement.
» B » 6 h *avant* » }

Lot C traité 6 h *après* l'inoculation } Post-traitement.
» D » 24 h *après* » }

Les lots A et B nous renseignent sur la présence (ou l'absence) d'une inhibition d'infection du virus. Les lots C et D nous indiquent la présence éventuelle d'un inhibiteur agissant après l'infection du virus et interférant soit sur les stades d'installation précédant la multiplication, soit sur la multiplication elle-même. L'inhibition de la formation des lésions locales sous l'action des différents broyats est exprimée en pour cent des lésions constatées sur les feuilles témoins.

Tous les broyats aqueux provoquent en prétraitement une inhibition comprise en 98 et 100 %; soit 0 à 2 lésions pour 100 des témoins (cette action est légèrement supérieure à celle obtenue avec les extraits d'Huître et de Moule). Pour les post-traitements effectués 6 h après l'inoculation, seuls les broyats de Praire et de Palourde ont encore donné des inhibitions élevées, d'une valeur supérieure à 40 % (jusqu'à 60 % dans certains essais). Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec l'extrait de Moule qui ne donnait, dans les tests sur feuille qu'une inhibition de 25 % quand le traitement était effectué 1 h à 5 h après l'inoculation. C'est seulement dans des conditions très différentes de celles de nos essais, car il s'agissait de tests sur disques foliaires, que des inhibitions élevées et prolongées avaient été signalées par P. Limasset [1].

Les broyats alcooliques de Praire entraînent, en prétraitement, une inhibition toujours supérieure à 99 %, ceux de Palourde ont une action plus faible (inhibition ayant une valeur comprise entre 60 et 65 % suivant les essais). En post-traitement de 6 h, les inhibitions sont moins élevées mais cependant très significatives (environ 45 % pour les Praires et 35 % pour les Palourdes). Seuls les broyats de Praire présentent encore une activité en post-traitement de 24 h, mais celle-ci est souvent à la limite du seuil de signification.

Il est intéressant de rapprocher les résultats que nous avons obtenus avec les Praires de la découverte récente d'un agent antitumoral chez une espèce très voisine, le *Merceneria merceneria* [travaux de M. Rosarii Schmeer 1964 [4] sur la Souris].

L'eau contenue dans les coquilles est également très inhibitrice : 93 % pour le lot B avec l'eau de Praire contre 80 % obtenus par P. Limasset (1) avec l'eau de Moule ou d'Huître.

Les broyats aqueux et alcooliques de Praire ont été chauffés au bain-marie pendant 10 mn à 95 et 85° respectivement, sans qu'aucune chute significative du pouvoir inhibiteur ait pu être observée.

Les facteurs d'inhibition de la Praire semblent migrer dans l'épaisseur des tissus foliaires d'un épiderme à l'autre. En outre lorsque le traitement est effectué par la technique des demi-feuilles en appliquant le broyat d'un seul côté de la nervure médiane, on constate une diffusion de celui-ci vers la moitié témoin.

L'action inhibitrice des broyats de Praires semble la plus prometteuse et nous nous sommes fixé sur ce matériel pour les travaux de purification actuellement en cours.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) P. Limasset, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3154.
(2) C. P. Li, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 103, 1960, p. 522.
(3) C. P. Li, B. Prescott, W. G. Jahnes et E. C. Martino, *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 2e série, 24, 1962, p. 504.
(4) M. R. Schmeer, *Science*, 144, 1964, p. 413.

(*Laboratoire de Botanique,*
Centre de Recherches agronomiques du Midi,
École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier.)

IMMUNOLOGIE. — *Sur le titrage du pouvoir phlogistique de l'α-staphylotoxine.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Pierre Lalouette**, Mmes **Henriette Richou** et **Nicole Mantel**, présentée par M. Clément Bressou.

L'α-staphylotoxine possède de multiples propriétés qu'il est possible d'évaluer :

Propriétés hémolytiques : Recherche de la dose minimale hémolytique et de la dose test hémolytique (en utilisant des érythrocytes de Lapin).

Propriétés dermonécrotiques : Recherche de la dose minimale nécrosante et de la dose test cutanée, chez le Lapin ou chez le Cobaye.

Propriétés léthales : Recherche de la dose minimale léthale, par injection intraveineuse chez le Lapin.

Propriétés entérotoxiques : Kitten-test, Frog-test.

Propriétés enzymatiques ([1]) : Gélatinolytiques, fibrinolytiques, lipasiques, lécithinasiques, etc.

Jusqu'ici, aucune méthode n'a été proposée pour évaluer le pouvoir phlogistique de l'α-staphylotoxine.

Au cours de recherches récentes ([2]), dans le but d'étudier l'inflammation et le pouvoir anti-inflammatoire de substances thérapeutiques, nous avons remplacé les inflammations artificiellement causées par des injections de kaolin, d'ovalbumine, d'huile de croton, de dextran, de formol, etc., par des inflammations aussi proches que possible de celles qu'on peut constater en pathologie, par exemple au niveau d'un furoncle : c'est pourquoi nous avons utilisé la toxine staphylococcique.

Aussi avons nous été amenés à mettre au point une technique permettant de titrer le pouvoir phlogistique de l'α-staphylotoxine injectée dans le coussinet plantaire de l'un des membres postérieurs du Rat. L'injection provoque un important œdème local qui apparaît 1 à 2 h après l'injection et passe par un maximum aux environs de la 24e heure. Cet œdème diminue progressivement, jusqu'à disparition totale, vers la 72e heure.

Ni le milieu de culture servant à la préparation de la toxine, ni l'anatoxine staphylococcique ne provoquent d'œdème, lorsqu'ils sont injectés dans les mêmes conditions d'expérience. La réaction inflammatoire observée est donc bien le fait de la toxine.

La plus grande partie de nos essais a porté sur des rats de race Wistar de diverses provenances. Nous avons pu constater que la réponse inflammatoire n'était pas influencée par le sexe. Les résultats les plus reproductibles ont été obtenus avec des animaux de 150 $\mp$ 10 g, en bon état sanitaire. Tout animal présentant de l'anorexie ou de la diarrhée doit être éliminé.

Afin de tenir compte des variations individuelles, nous utilisons des lots de 5 à 10 animaux. Le contrôle expérimental s'effectue 24 h après l'injection de la toxine. Les animaux sont sacrifiés; les deux pattes arrières,

coupées au niveau de l'articulation tibio-tarsienne, sont pesées séparément [3]. Le poids de l'œdème est déterminé par différence entre ces deux pesées. On note ainsi la réaction phlogistique pour chaque animal. La réaction totale pour chaque lot est déterminée par addition des nombres obtenus. Par ailleurs, nous déterminons le volume de l'œdème provoqué sur l'ensemble de chaque lot expérimental par différence entre le volume des pattes injectées et le volume des pattes témoins. Cette mesure est effectuée à l'aide d'une éprouvette graduée dans laquelle on introduit un volume connu d'eau, les pattes sectionnées sont immergées et leur volume total ainsi facilement déterminé.

Au cours de cette expérimentation, nous avons effectué le titrage de la toxine à volume ou à concentration variables :

1° La toxine pure est injectée sous un volume de 0,05 en 0,05 ml, jusqu'à 0,2 ml.

2° La toxine est injectée pure ou après dilution en eau physiologique (1/2, 1/4, 1/8, etc.) sous le volume fixe de 0,15 ml.

L'expérience nous a montré que les résultats étaient pratiquement superposables, mais, pour nos titrages, nous avons préféré inoculer la toxine à concentration variable, sous un volume fixe.

Nous avons utilisé des toxines staphylococciques que nous avions préparées nous-mêmes avec la souche Wood et dont nous avons apprécié les propriétés hémolytiques (recherche de la dose minimale hémolytique et de la dose test hémolytique) et les propriétés enzymatiques (gélatinolytiques, caséinolytiques, lipasiques, etc.).

Nous avons déterminé, alors, pour chacune de ces toxines, leur activité phlogistique dans les conditions expérimentales décrites. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Nos de la toxine.	Dose test hémolytique.	Dose minimale hémolytique.	Activité (en unités) vis-à-vis (*) de la gélatine.	du jaune d'œuf.	de l'huile de maïs.	de la trioléine.	de la tributyrine.	de la caséine.	Poids de l'œdème par animal (**) (g).
4294....	+0,10 -0,12	+1/ 800 -1/500	>20	+10 -30	+3 -10	+ 3 -10	+3 -10	+10 -30	0,5
4296....	+0,10 -0,12	+1/ 800 -1/500	>20	+ 3 -10	+3 -10	+ 3 -10	+3 -10	+10 -30	0,81
4303....	+0,07 -0,10	+1/1000 -1/800	+10 -20	+10 -30	+3 -10	+ 3 -10	+3 -10	+10 -30	1,07
4308....	+0,20 -0,25	+1/ 500 -1/300	+10 -20	+ 3 -10	-1	-1	+1 - 3	+ 3 -10	0,5
4318....	+0,07 -0,10	+1/1000 -1/500	+10 -20	+10 -30	+1 - 3	+ 3 -10	+3 -10	+10 -30	0,71
4321....	+0,10 -0,12	+1/ 500 -1/300	+10 -20	+10 -30	+1 - 3	+10 -30	+3 -10	+10 -30	0,73
4322....	+0,07 -0,10	+1/ 500 -1/300	>20	+10 -30	+3 -10	+ 1 - 3	+3 -10	+10 -30	0,53

(*) Pour les techniques utilisées et l'évaluation de l'activité enzymatique, en unités, *cf.* R. Richou, Mme R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 496.

(**) Pour la toxine diluée au 1/4.

Ces essais nous ont permis de constater qu'il n'y a pas de parallélisme entre les propriétés hémolytiques, enzymatiques et phlogistiques des toxines staphylococciques utilisées. D'autre part, nous avons pu envisager un véritable titrage de l'activité phlogistique de ces toxines.

Cette activité phlogistique est en relation avec la quantité de toxine injectée. Le poids ou le volume d'œdème réactionnel, mesuré après 24 h pour chaque lot d'expérience, divisé par le nombre d'animaux utilisés, donne le poids ou le volume moyen par patte injectée.

L'unité phlogistique que nous proposons est égale au poids de 0,5 ± 0,1 g qui correspond à environ 50 % de la réaction inflammatoire maximale observée.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

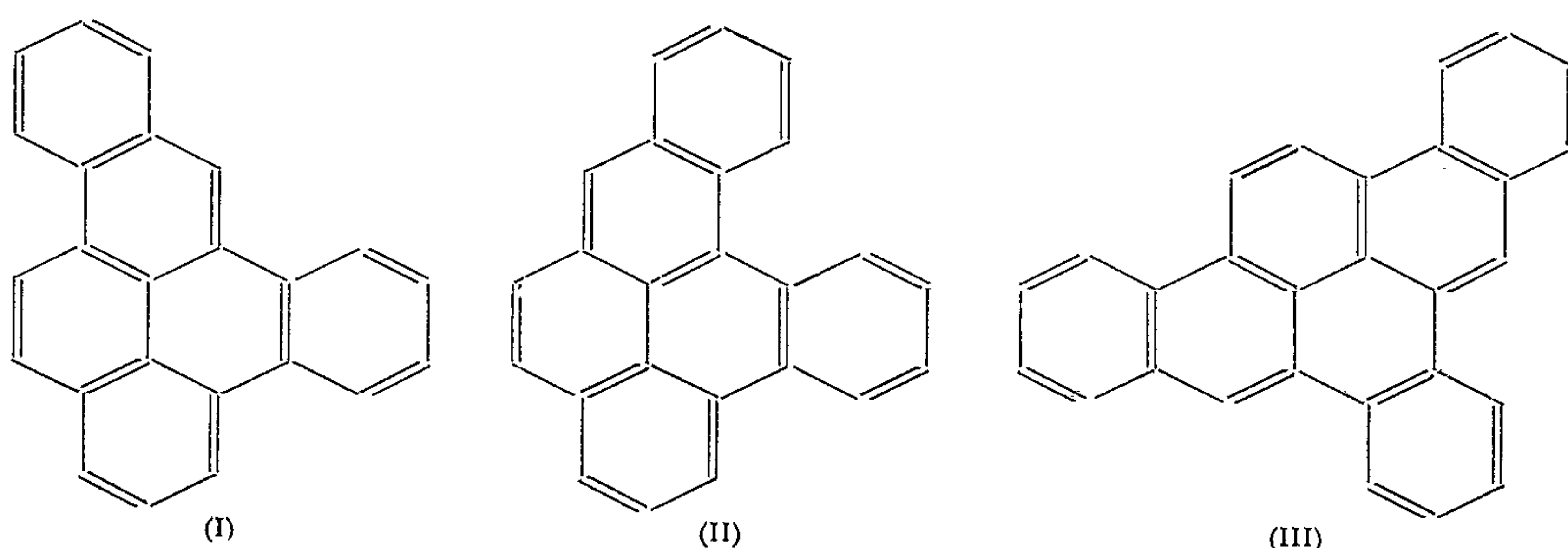
(1) R. RICHOU, CL. QUINCHON et Mme R. RICHOU, *Annali Sclavo*, 4, 1962, p. 90.
(2) P. LALLOUETTE, R. RICHOU et Mme N. MANTEL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1461.
(3) S. GARCET, *Thérapie*, 13, 1958, p. 549-555.

(36, *allée des Haras, Vaucresson, Seine-et-Oise.*)

CANCÉROLOGIE. — *Activité cancérogène de dérivés substitués du* 1.2 : 3.4-*dibenzopyrène, du* 1.2 : 4.5-*dibenzopyrène, et du* 1.2 : 4.5 : 8.9-*tribenzopyrène.* Note de MM. **Antoine Lacassagne** Membre de l'Académie, **Nguyen P. Buu-Hoï**, **François Zajdela**, et Mme **Denise Lavit-Lamy**.

1. Des considérations théoriques sur les relations entre structure moléculaire et activité cancérogène des hydrocarbures aromatiques avaient fait attribuer *a priori*, au 3.4 : 9.10-dibenzopyrène, un pouvoir oncogène marqué, avant que cette propriété eût été recherchée. Effectivement, cette prévision fut confirmée expérimentalement ([1]). Des cinq dibenzopyrènes possibles, deux furent alors étudiés comparativement. Il fut reconnu que la mésométhylation exerce une influence défavorable sur le pouvoir cancérogène, aussi bien chez le 3.4 : 9.10- que chez le 3.4 : 8.9-dibenzopyrène dont l'activité oncogène est moindre que celle du précédent ([2]). Deux autres corps de cette famille d'hydrocarbures hexacycliques furent alors préparés : le 1.2 : 4.5 (I) fut reconnu être un des plus puissants sarcomogènes, le 1.2 : 3.4 (II) est moins actif ([3]).

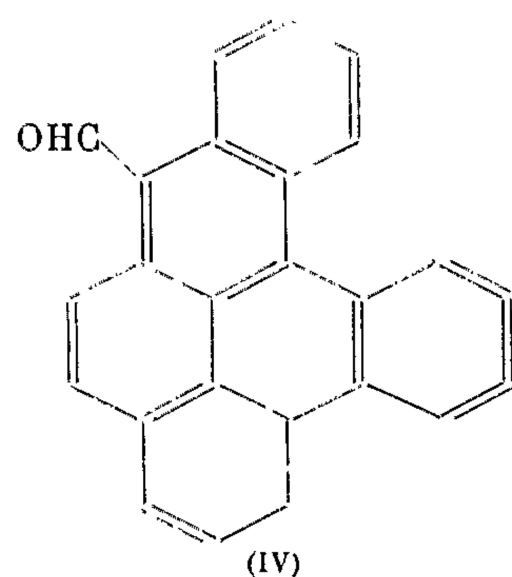
Poursuivant ces recherches sur les hydrocarbures aromatiques hexa- et heptacycliques, dérivés du pyrène, l'influence de l'introduction de certaines substitutions dans la molécule de ces deux derniers dibenzopyrènes et d'un tribenzopyrène, le 1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène (III), a été étudiée; une activité sarcomogène notable a été reconnue à ce dernier corps ([4]).



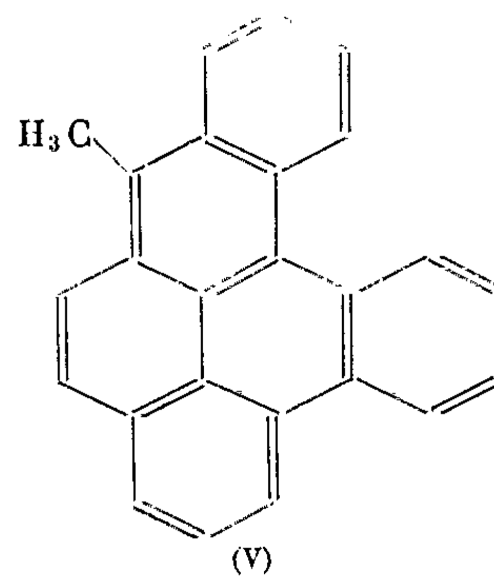
2. Dans la série du 1.2 : 3.4-dibenzopyrène, l'expérience a porté sur les dérivés suivants : le 5-formyl-1.2 : 5.4-dibenzopyrène (IV), et son produit de réduction, le 5-méthyl-1.2 : 3.4-dibenzopyrène (V);

Dans la série du 1.2 : 4.5-dibenzopyrène, deux homologues ont été examinés : le 2'-méthyl-(VI) et le 3'-méthyl-1.2 : 4.5-dibenzopyrène (VII);

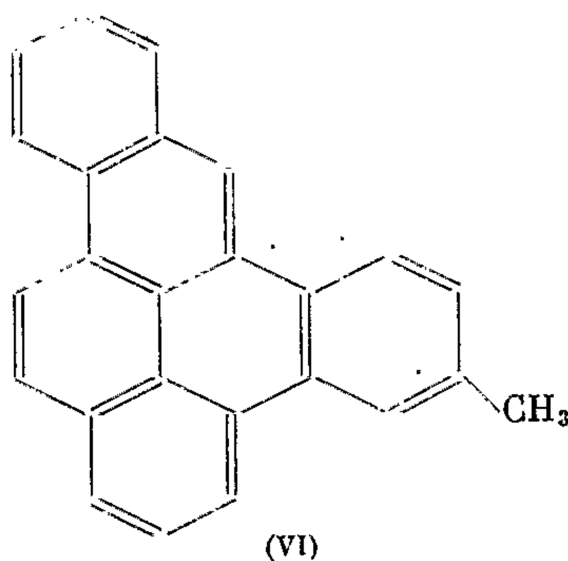
Dans la série des tribenzopyrènes : le 2'-méthyl-1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène (VIII).



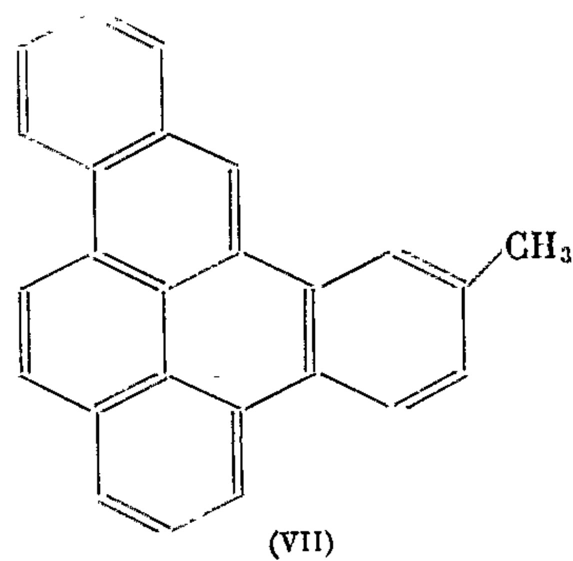
(IV)



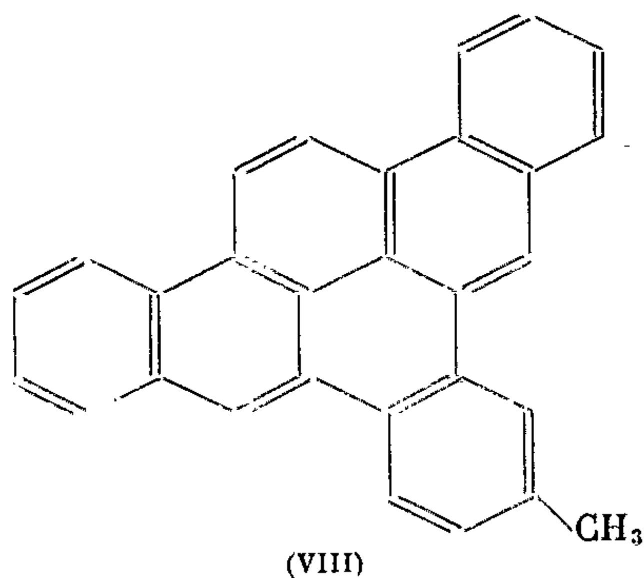
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

Les procédés de synthèse et la constitution moléculaire de ces diverses substances ont été décrits précédemment ([5]).

3. Comme dans les expériences antérieures, les animaux utilisés étaient des souris de la lignée XVII nc/Z, qui reçurent toutes, dans les conditions habituelles, trois injections sous-cutanées (à un mois d'intervalle chacune) de 0,6 mg du produit dissous dans 0,2 ml d'huile d'olive neutralisée et stérilisée.

Les activités sarcomogènes obtenues par ces nouvelles expériences sont fournies dans le tableau, comparativement avec celles qui avaient été trouvées auparavant pour les hydrocarbures non-substitués correspondants, dans les conditions expérimentales comparables.

4. Plusieurs faits ressortent de ces résultats :

1° L'introduction d'une fonction aldéhyde (—CHO) en position 5 (méso-anthracénique) fait décroître considérablement l'activité du

Substances.	Nombre d'animaux au départ.	Date d'apparition du premier sarcome (jours).	Date d'apparition du dernier sarcome (jours).	Latence moyenne.	Nombre de tumeurs.	% (*).	Index selon Iball.
1.2:3.4-dibenzopyrène....	♂ 16	115	170	144	10	63	43
	♀ 14	120	272	179	12	85	47
5-formyl-1.2:3.4-dibenzopyrène..................	♂ 7 (**)	300	–	300	1	17	5
	♀ 7 (**)	507	612	559	2	40	7,1
5-méthyl-1.2:3.4-dibenzopyrène..................	♂ 7	162	352	239	4	80	33
	♀ 8	172	322	250	8	100	40
1.2:4.5-dibenzopyrène....	♂ 21	91	142	112	18	86	77
	♀ 14	92	126	111	14	100	90
2'-méthyl-1.2:4.5-dibenzopyrène..................	♂ 8	200	241	215	5	100	46
	♀ 7	237	280	263	6	86	33
3'-méthyl-1.2:4.5-dibenzopyrène..................	♂ 8	140	390	374	3	60	22
	♀ 8	155	440	341	5	62	18
1.2:4.5:8.9-tribenzopyrène..................	♂ 8	242	320	274	3	37	13
	♀ 19	180	242	208	6	43	21
2'-méthyl-1.2:4.5:8.9-tribenzopyrène..........	♂ 8	340	480	396	3	50	15
	♀ 8	330	–	330	1	25	7,6

(*) Après élimination des animaux morts prématurément.
(**) Deux des animaux sont encore vivants sans tumeur après plus de 23 mois.

1.2 : 4.5-dibenzopyrène; ce qui est en accord avec les prévisions de la théorie électronique du mécanisme d'action des hydrocarbures cancérogènes. En effet, celle-ci admet comme postulat que la présence d'un radical électronégatif (c'est le cas du groupement formyl) réduit la densité en électrons π de la zone K voisine (ici la liaison 6-7) ([6]).

Au contraire, cette théorie prévoit une augmentation de l'activité cancérogène par mésométhylation (effet qui devrait accompagner l'augmentation de la densité électronique dans la zone K, produite par l'introduction du groupement méthyle). Néanmoins, l'expérience avec le composé (V) a montré une diminution d'activité, le temps de latence avant l'apparition des sarcomes étant beaucoup plus long que dans le cas du composé (I) non substitué. Le même phénomène avait déjà été remarqué dans les séries du 3.4 : 8.9-dibenzopyrène et du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène ([2]).

2° Dans la série du 1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène, l'introduction d'un substituant méthyle en position 2' s'est traduite par une décroissance du pouvoir sarcomogène, particulièrement marquée chez les femelles, alors que, dans les séries précédentes, les diminutions d'activité avaient porté sur les animaux des deux sexes.

Il est enfin à remarquer que, même pour une molécule de dimensions aussi grandes que celle du 1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène, l'augmentation de ces dimensions par l'introduction de substituants, n'a pas aboli toute

activité cancérogène. Cela incite à imaginer la grandeur des dimensions du ou des récepteurs cellulaires avec lesquels de tels hydrocarbures doivent entrer en interaction.

Conclusions. — L'activité cancérogène du 1.2 : 3.4-dibenzopyrène est beaucoup plus fortement diminuée par l'introduction d'un groupement aldéhyde en position 5, que par la présence d'un méthyle sur cette même position. De même, la méthylation du 1.2 : 4.5-dibenzopyrène en positions 2′ et surtout 3′, réduit l'activité. Ce même phénomène n'est sensible, avec le 1.2 : 4.5 : 8.9-tribenzopyrène, que chez les femelles.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) A. LACASSAGNE, F. ZAJDELA, N. P. BUU-HOÏ et H. CHALVET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 273.

(2) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ et F. ZAJDELA, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1477.

(3) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, F. ZAJDELA et D. LAVIT-LAMY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2728.

(4) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, F. ZAJDELA et D. LAVIT-LAMY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 826.

(5) N. P. BUU-HOÏ et D. LAVIT-LAMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 341.

(6) *Voir*, par exemple, A. et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 NOVEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ROBERT COURRIER** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire du Collège de France de l'année* 1964. Après un bref aperçu historique sur les origines du Collège, l'*Annuaire* renseigne sur son rôle propre, son organisation, ses fondations. La partie la plus substantielle comprend les résumés détaillés des cours et des travaux effectués dans les différentes chaires, les missions accomplies, l'index des publications des professeurs et de leurs collaborateurs. On y trouve en outre le programme des enseignements qui seront donnés pendant l'année 1964-1965.

M. **PIERRE PRUVOST** offre à l'Académie, au nom du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (B. R. G. M.) :

1° Un exemplaire de la *Carte Minière du Globe, sur fond tectonique*, à l'échelle du 1/20 000 000, avec sa notice explicative, par MM. PIERRE LAFFITE et P. ROUVEYROL.

2° La légende destinée à l'établissement de la *Carte métallogénique de l'Europe* au 1/2 500 000, et élaborée au B. R. G. M., sous les auspices de l'U.N.E.S.C.O., et de la Commission internationale de la Carte géologique du Monde.

M. **PIERRE TARDI** fait hommage du volume : *Comité international des Poids et Mesures, Comité consultatif d'électricité*, 10e *session*, 1963.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférence donnée au Palais de la Découverte n° A-307, le 11 avril 1964 : *Méthodes de détermination du profil des raies spectrales*, par ROBERT LENNUIER.

2° Congrès géologique international. Commission internationale de stratigraphie : *Colloque du jurassique à Luxembourg*, 1962.

3° Office national d'études et de recherches aérospatiales : *Nappes de tourbillons déferlants des bords d'attaque des ailes en Delta*, par ROBERT LEGENDRE.

4° Service central de protection contre les rayonnements ionisants : *Séminaire sur la protection contre les dangers du tritium.*

5° Perspectives in biology and medicine : *Claude Bernard on experimental medicine-some unpublished notes*, par HEBBEL E. HOFF, ROGER GUILLEMIN, et EDVART SAKIZ.

6° International Council of scientific Unions. I. U. G. G. Upper mantle Committee : *International Upper Mantle Project*, Report n° 1.

7° Extrait du Bulletin des *Travaux faits dans les laboratoires du Muséum national d'Histoire naturelle pendant l'année* 1963, Muséum National d'Histoire naturelle.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. le **PRÉSIDENT**, accueillant Mlle **MARGUERITE PEREY**, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, s'exprime en ces termes :

Pour la première fois en 1962, l'Académie des Sciences a élu une femme Correspondant, ce fut Mlle Marguerite Perey. Celle-ci s'est acquis une notoriété scientifique internationale par ses travaux de Physique et de Chimie nucléaires. Après avoir été préparateur de Marie Curie qui l'a initiée aux recherches de radioactivité, elle a, au cours de son travail de thèse fait à Paris à l'Institut du Radium sous la direction du Professeur Debierne, découvert en 1939 l'un des derniers éléments chimiques dont la case n° 87 était restée vide dans le tableau périodique des éléments. Elle a donné à cet élément le nom de francium sur la demande de la Commission internationale de Chimie. Le francium est le plus lourd des atomes alcalins. Il se produit par radioactivité naturelle à partir de l'actinium, et il est lui-même radioactif. Sa durée de vie n'est que de 21 mn et en raison de sa vie éphémère il ne peut exister qu'en quantité infime dans la nature, mais il est susceptible d'être produit artificiellement dans un réacteur nucléaire.

Au cours de son travail de recherche qui a conduit à la découverte du francium, Mlle Perey a été contaminée par les éléments radioactifs et leurs rayonnements. Gravement atteinte, elle a dû cesser il y a quelques années toute activité scientifique pour se reposer à Nice et nous sommes heureux de la recevoir ici.

En accueillant Mlle Perey parmi ses Correspondants, l'Académie des Sciences a montré qu'elle sait se mettre à l'heure du xxe siècle.

DÉLÉGATIONS.

M. **Frantz Perrier** est désigné pour faire partie de la délégation à la **Conférence internationale sur la Diffraction des électrons et les défauts des Cristaux**, qui doit se tenir à Melbourne (Australie) en août 1965, en remplacement de M. **Gaston Dupouy**, précédemment désigné et empêché.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie que la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 9 décembre au lieu du lundi 7, afin que les Membres qui le désireraient, puissent assister le lundi à la séance annuelle des prix de l'Académie des sciences morales et politiques.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Roger Heim**, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis à M. le **Premier Ministre** :

« L'Académie des sciences, réunie en Comité secret le 30 novembre 1964, après avoir entendu les conclusions du rapporteur sur le projet de loi relatif à la démoustication du territoire (*J. O.* du 13 octobre 1964).

« Émue par le programme de lutte envisagé qui prévoit avant tout l'utilisation d'insecticides organiques de synthèse et en particulier de composés organophosphorés à haute toxicité, à long pouvoir résiduel, multivalents dans leurs effets, épandus par un outillage mécanique puissant (avion, hélicoptère) sur de vastes territoires (plusieurs dizaines de milliers d'hectares),

« Ayant conscience du grave danger que présente une telle pratique qui, partout où elle a été appliquée, a eu comme conséquence la destruction quasi totale de toute la vie animale (petits mammifères, oiseaux, notamment gibier, batraciens, poissons, insectes utiles, mollusques, etc.) sur l'ensemble des périmètres traités,

« Considérant que les traitements chimiques ne peuvent constituer dans un programme rationnel de démoustication qu'une mesure provisoire si les causes essentielles de pullulation ne sont pas éliminées,

« CONSIDÉRANT enfin que, dès l'interruption des traitements insecticides, les gîtes larvaires, s'ils subsistent, seront obligatoirement réinfestés à plus ou moins court terme, et que dans quelques années, on risque de retrouver une situation identique à celle qui existait avant la mise en œuvre du programme de démoustication,

« ÉMET LE VŒU :

« 1° que la lutte contre les Moustiques soit orientée avant tout vers des travaux de génie sanitaire ayant pour but essentiel l'éradication des gîtes larvaires, mais respectant autant qu'il est possible les caractères des sites naturels;

« 2° que les traitements chimiques soient exclusivement limités aux zones urbaines ou suburbaines où ils ne peuvent avoir d'incidence sur l'équilibre biologique;

« 3° que, conformément à la loi, les traitements chimiques et les travaux de génie sanitaire soient interdits dans les parcs nationaux, réserves naturelles classées, peuplements forestiers, etc. afin de n'entraîner aucune modification des milieux biologiques. »

La séance est levée à 16 h 30 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la répartition en valuation p-adique.* Note (*) de M. **Jean Chauvineau**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Notations. — Soient $\mathbf{Z}$ l'anneau des entiers rationnels, $\mathbf{Z}^+$ l'ensemble des entiers naturels, $\mathbf{N}=\mathbf{Z}^+\cup\{0\}$. $\mathbf{Q}_p$ désigne le corps des p-adiques, $\mathbf{Z}_p$ l'anneau des entiers de $\mathbf{Q}_p$, $\mathbf{U}_p$ le groupe des unités de $\mathbf{Q}_p$. Si $\alpha\in\mathbf{Q}_p-\{0\}$, sa valuation est notée $\nu(\alpha)$. ζ désigne une racine $(p-1)^{\text{ième}}$ primitive de 1. Soit $x=(x_n)$, où $n\in\mathbf{Z}^+$, une suite de $\mathbf{Z}_p$, qui sera dite aussi la suite x_n, et soient $\mathrm{N}\in\mathbf{Z}^+$, $\alpha\in\mathbf{Z}_p$, $k\in\mathbf{N}$; on désigne par $(\mathrm{N},\alpha,k)_x$ le nombre des x_n tels que $1\leq n\leq\mathrm{N}$ et $x_n\in\alpha+p^k\mathbf{Z}_p$. On s'intéresse aux suites *équiréparties* [e. r.] et aux suites *très bien réparties* [t. b. r.] (¹).

Théorème 1. — *Si la suite x_n est e. r. sur $\mathbf{Z}_p-p^m\mathbf{Z}_p$, où $m\in\mathbf{Z}^+\cup\{\infty\}$, alors la suite $x_n|x_n|_p$ est e. r. sur $\mathbf{U}_p$.*

Posons $y_n=x_n|x_n|_p$; $(\mathrm{N},\alpha,k)_y$, où $\alpha\in\mathbf{U}_p$, $k\in\mathbf{Z}^+$, est la somme des $(\mathrm{N},\alpha p^l,k+l)_x$ pour $0\leq l<m$. Attribuant au besoin un sens au symbole $0|0|_p$ (convention $0|0|_p\in\mathbf{U}_p$), ce théorème sera applicable aux suites x_n e. r. sur $\mathbf{Z}_p$.

Prolongement de la fonction logarithmique sur $\mathbf{Q}_p-\{0\}$. — Supposons $p\neq 2$ et soit F la fonction logarithmique définie sur $1+p\mathbf{Z}_p$ comme fonction somme de la série entière usuelle. A tout $\alpha\in\mathbf{U}_p$ est associée une racine $(p-1)^{\text{ième}}$ déterminée de 1, notée ζ_α, telle que $\zeta_\alpha\alpha\in 1+p\mathbf{Z}_p$. La fonction G définie sur $\mathbf{Q}_p-\{0\}$ par $\mathrm{G}(x)=\mathrm{F}(\zeta_{x|x|_p}x|x|_p)$ vérifie la relation fonctionnelle

$$\mathrm{G}(x_1)+\mathrm{G}(x_2)=\mathrm{G}(x_1x_2);$$

elle fournit donc un *prolongement de la fonction logarithmique sur* $\mathbf{Q}_p-\{0\}$, et nous poserons (²)

$$\log x=\sum_{n\in\mathbf{Z}^+}\frac{(-1)^{n-1}}{n}(\zeta_{x|x|_p}x|x|_p-1)^n\qquad(x\in\mathbf{Q}_p-\{0\},p\neq 2).$$

Les zéros de cette fonction prolongée sont les nombres $\zeta^h p^k$, où $h=1,2,\ldots,p-1$ et $k\in\mathbf{Z}$, dits *nombres fondamentaux* de $\mathbf{Q}_p$.

Théorème 2. — *Soit $p\neq 2$; si la suite x_n est e. r. sur $\mathbf{Z}_p-p^m\mathbf{Z}_p$, où $m\in\mathbf{Z}^+\cup\{\infty\}$, alors la suite* $\log x_n$ *est e. r. sur $p\mathbf{Z}_p$.*

Posons $y_n=p^{-1}\log x_n$; $(\mathrm{N},\alpha,k)_y$, où $\alpha\in\mathbf{Z}_p$, $k\in\mathbf{N}$, est la somme double des $(\mathrm{N},\zeta^h p^l\exp p\alpha,k+l+1)_x$ pour $0\leq l<m$, $1\leq h\leq p-1$. Attribuant au besoin un sens au symbole $\log 0$ (convention $\log 0\in p\mathbf{Z}_p$), ce théorème sera applicable aux suites x_n e. r. sur $\mathbf{Z}_p$.

Racine $m^{\text{ième}}$ d'un nombre de $\mathbf{V}_p(m)=\bigcup_{k\in\mathbf{Z}}p^{km}\mathbf{U}_p$, *où* $m\in\mathrm{M}_p$. —

Supposons $p \neq 2$; posons $\mathrm{M}_p = (\mathbf{Z} - p\mathbf{Z}) \cap ((p-1)\,\mathbf{Z} \pm 1)$ et soit $m \in \mathrm{M}_p$. Il existe au moins un $\varepsilon_m = \pm 1$ tel que $m \equiv \varepsilon_m \pmod{p-1}$, et un seul si $p > 3$. Tout $x \in \mathbf{V}_p(m)$ admet une seule racine $m^{\text{ième}}$ (3) dans $\mathbf{Q}_p$, située dans la boule $p^{\nu(x)/m}(\zeta_{x|x|_p}^{-\varepsilon_m} + p\mathbf{Z}_p)$, notée $x^{1/m}$:

$$x^{\frac{1}{m}} = p^{\frac{\nu(x)}{m}} \zeta_{x|x|_p}^{-\varepsilon_m} \exp \frac{\log x}{m} \qquad (x \in \mathbf{V}_p(m),\ p \neq 2).$$

On a $\mathrm{M}_p = -\mathrm{M}_p$, $(p-2)^k \in \mathrm{M}_p$ pour tout $k \in \mathbf{N}$, et $\mathrm{M}_3 = \{6k \pm 1\}$, où $k \in \mathbf{Z}$.

Théorème 3. — *Soit $p \neq 2$; si la suite x_n est e. r. [resp. t. b. r.] sur $\mathbf{U}_p$, alors la suite $x_n^{1/m}$, où $m \in \mathrm{M}_p$, est e. r. [resp. t. b. r.] sur $\mathbf{U}_p$.*

Posons

$$y_n = x_n^{\frac{1}{m}};$$

$(\mathrm{N}, \alpha, k)_y$, où $\alpha \in \mathbf{U}_p$, $k \in \mathbf{Z}^+$, égale $(\mathrm{N}, \zeta_\alpha^{-\varepsilon_m} \exp(\mathrm{m} \log \alpha), k)_x$.

Théorème 4. — *Soit $p \neq 2$; si la suite x_n est e. r. sur $\mathrm{Z}_p - \{0\}$, alors la suite $(x_n |x_n|_p^{1-m})^{1/m}$, où $m \in \mathrm{M}_p$, est e. r. sur $\mathbf{Z}_p - \{0\}$.*

Posons $y_n = (x_n |x_n|_p^{1-m})^{1/m} = (x_n |x_n|_p)^{1/m} p^{\nu(x_n)}$, d'où $\nu(y_n) = \nu(x_n)$. La suite $y_n^{(h)}$ des y_n répartis sur $p^h\mathbf{U}_p$, où $h \in \mathbf{N}$, est e. r. sur $p^h\mathbf{U}_p$. Soit

$$\mathrm{F}_h(\mathrm{N}) = (\mathrm{N}, 0, h)_x - (\mathrm{N}, 0, h+1)_x;$$

$(\mathrm{N}, \alpha, k)_y$, où $\alpha \in p^h\mathbf{U}_p$, $k \geq h+1$, est égal à $(\mathrm{F}_h(\mathrm{N}), \alpha, k)_{y^{(h)}}$. Ce théorème s'étend aux suites x_n e. r. sur $\mathbf{Z}_p$ en posant $y_n = 0$ quand $x_n = 0$.

Répartition (mod $\mathbf{Z}_p$) dans $\mathbf{Q}_p$. — Soit $\mathbf{r}_p^{(h)}$, où $h \in \mathbf{Z}^+$, l'ensemble des rationnels de $]0, 1[$ qui, sous forme réduite, ont pour dénominateur p^h, et soit $\mathbf{r}_p^{(0)} = \{0\}$. Les nombres de $\mathbf{r}_p = \bigcup_{h \in \mathbf{N}} \mathbf{r}_p^{(h)}$ sont dits *nombres principaux* de $\mathbf{Q}_p$. Tout $x \in \mathbf{Q}_p$ admet une décomposition unique $x = [x] + \langle x \rangle$, où $[x] \in \mathbf{r}_p$ et $\langle x \rangle \in \mathbf{Z}_p$. La suite x_n de $\mathbf{Q}_p$ est dite e. r. [resp. t. b. r.] (mod $\mathbf{Z}_p$) dans $\mathbf{Q}_p$ si et seulement si la suite $\langle x_n \rangle$ est e. r. [resp. t. b. r.] sur $\mathbf{Z}_p$.

Théorème 5. — *Si la suite x_n est e. r. sur $p^m\mathbf{Z}_p - \{0\}$, où $m \in \mathbf{Z}^+$, alors la suite x_n^{-1} est e. r.* (mod $\mathbf{Z}_p$) *dans* $\mathbf{Q}_p$.

$(\mathrm{N}, \alpha, k)_{\langle x^{-1} \rangle}$, où $\alpha \in \mathbf{Z}_p$, $k \in \mathbf{N}$, se calcule en y évaluant la participation des x_n répartis sur $p^h\mathbf{U}_p$, soient $x_n^{(h)}$, où $h \geq m$; posant

$$\mathrm{F}_h(\mathrm{N}) = (\mathrm{N}, 0, h)_x - (\mathrm{N}, 0, h+1)_x,$$

cette participation est le nombre des $x_n^{(h)}$ tels que $1 \leq n \leq \mathrm{F}_h(\mathrm{N})$ et $1/x_n^{(h)} \in \alpha + \mathbf{r}_p + p^k\mathbf{Z}_p$; $(\mathrm{N}, \alpha, k)_{\langle x^{-1} \rangle}$ est la somme double des $(\mathrm{F}_h(\mathrm{N}), (\alpha + r)^{-1}, k + 2h)_{x^{(h)}}$ pour $h \geq m$, $r \in \mathbf{r}_p^{(h)}$. Attribuant au besoin un sens au symbole $\langle 0^{-1} \rangle$ (convention $\langle 0^{-1} \rangle \in \mathbf{Z}_p$), ce théorème sera applicable aux suites x_n e. r. sur $p^m\mathbf{Z}_p$, où $m \in \mathbf{Z}^+$. Ce résultat n'est d'ailleurs qu'un cas particulier d'un théorème général, qui fournit la fonction de

répartition (mod $\mathbf{Z}_p$) dans $\mathbf{Q}_p$ de la suite x_n^{-1}, lorsque la suite x_n admet une fonction de répartition ([4]) sur $\mathbf{Z}_p$ continue à l'origine.

Exemples. — On pose $\log^{(1)} = \log$, $\log^{(k+1)} = \log\log^{(k)}$ pour tout $k \in \mathbf{Z}^+$. On désigne par ν_n le $n^{\text{ième}}$ entier naturel non divisible par p.

Les conventions introduites plus haut sont faites au besoin.

a. La suite $\gamma^{n/m}$, où $\gamma \in \zeta + p\mathbf{U}_p$, $m \in \mathrm{M}_p$, est t. b. r. sur $\mathbf{U}_p$ ($p \neq 2$).

b. La suite $\nu_n^{1/m}$, où $m \in \mathrm{M}_p$, est t. b. r. sur $\mathbf{U}_p$ ($p \neq 2$ si $m \neq \pm 1$).

c. La suite $(n\,|n|_p)^{1/m}$, où $m \in \mathrm{M}_p$, est e. r. sur $\mathbf{U}_p$ ($p \neq 2$ si $m = \pm 1$).

d. La suite $(n\,|n|_p^{1-m})^{1/m}$, où $m \in \mathrm{M}_p$, est e. r. sur $\mathbf{Z}_p$ ($p \neq 2$ si $m \neq \pm 1$).

e. Les suites $\log^{(k)} \nu_n$, $\log^{(k)} n$, où $k \in \mathbf{Z}^+$, sont e. r. sur $p\mathbf{Z}_p$ ($p \neq 2$).

f. La suite $(p^h n)^{-1}$, où $h \in \mathbf{Z}^+$, est e. r. (mod $\mathbf{Z}_p$).

g. Les suites $(p^h \log^{(k)} \nu_n)^{-1}$, $(p^h \log^{(k)} n)^{-1}$, où $h \in \mathbf{N}$, $k \in \mathbf{Z}^+$, sont e. r. (mod $\mathbf{Z}_p$) ($p \neq 2$).

h. La suite n^{-1} admet une fonction densité de répartition (mod $\mathbf{Z}_p$) de valeur p^{-1} sur $p\mathbf{Z}_p$ et $1 + p^{-1}$ sur $\mathbf{U}_p$.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) La notion de suite t. b. r. a été introduite par Y. Amice, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2742.

([2]) En ajoutant $\gamma\, v(x)$, où $\gamma \in \hat{\Omega}_p$, clôture algébrique complétée de $\mathbf{Q}_p$, on obtient encore un prolongement de $\log x$ sur $\mathbf{Q}_p - \{0\}$; mais il paraît intéressant de prendre $\gamma = 0$.

([3]) La locution racine $m^{\text{ième}}$ est utilisée ici pour tout $m \in \mathbf{Z} - \{0\}$.

([4]) Les fonctions de répartition sur $\mathbf{Z}_p$ s'introduisent comme fonctions d'ensemble additives et croissantes sur $\mathbf{Z}_p$.

(133, rue Saint-Dominique, Paris, 7e.)

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Groupes de compatibilité de deux ordres totaux; application aux n-morphismes d'une relation m-aire.* Note (*) de M. **Claude Frasnay**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On précise les indications d'une Note précédente (¹) concernant la G-compatibilité de deux ordres totaux, en introduisant la « suite de réduction » du groupe G et deux entiers remarquables $f_0(G)$, $f_1(G)$. Certains résultats de (¹) sont améliorés numériquement, et leur application aux relations m-aires montre l'existence d'un degré optimal d_m de « monomorphie », avec la majoration assez large : $d_m < 9m^2$.

1. Groupes de compatibilité, groupes indicatifs, fiches. — Pour un entier $m \geq 1$ et un ensemble E, nous notons :

S_m le groupe des permutations de l'intervalle d'entiers $[1, m]$;

$\mathfrak{P}_m(E)$ l'ensemble des parties de E possédant m éléments.

1.1. Pour tout $X \in \mathfrak{P}_m(E)$ et toute relation d'ordre total (*ou chaîne*) θ de base E, nous désignons par X_θ l'application croissante de $[1, m]$ (naturellement ordonné) sur X (ordonné par θ).

Si un sous-groupe G de S_m et deux chaînes α, β (de bases respectives A, B) vérifient $(X_\beta)^{-1} \circ X_\alpha \in G$ quel que soit $X \in \mathfrak{P}_m(A \cap B)$, nous disons que G est un *groupe de compatibilité* de (α, β) (ou que α, β sont *G-compatibles*).

Lorsque $A \cap B$ est *infini*, les chaînes α, β admettent ainsi (pour tout entier $m \geq 1$) un groupe de compatibilité *minimal* G_m de degré m. La suite $(G_m)_{m \geq 1}$ peut être appelée la *suite propre* de (α, β).

1.2. Dès qu'un groupe de permutations G figure dans une suite propre, nous disons que G est un *groupe indicatif*.

Les groupes indicatifs de degré m coïncident alors avec les groupes S_m, T_m, D_m, $I_m^{p,q}$, J_m^r que nous avons énumérés dans une Note précédente (¹), et l'on peut vérifier qu'ils forment un *lattis* pour l'ordre par inclusion :

Les permutations de $I_m^{p,q}$ conservent $[1, p]$, $]m-q, m]$ et tout $h \in]p, m-q]$;

J_m^1 et T_m sont engendrés (respectivement) par $(1, m)$ $(2, m-1)\ldots$ et $(1, 2, \ldots, m)$;

$D_m = J_m^1 \times T_m$ et $J_m^r = J_m^1 \times I_m^{r,r}$.

1.3. Soit $\mathcal{B}$ l'ensemble des *bichaînes* $\varepsilon = (\alpha, \beta)$ de base N (ensemble des entiers ≥ 0). La formule : « ε et ε' ont même suite propre » définit une relation d'équivalence de base $\mathcal{B}$ ayant une infinité de classes : S, T, D, $I^{p,q}$, J^r (p, q, r entiers ≥ 1). Pour chacune de ces classes (ou *fiches*) Q, la notation Q_m désigne alors le groupe indicatif de degré m figurant dans la suite propre des bichaînes $\varepsilon \in Q$. Les fiches S, T, J^1, D, $I^{p,q}$, J^r ($r \geq 2$) sont pourvues d'un *rang* l valant respectivement 1, 3, 3, 4, $p+q$, $2r$, et répondant à la condition : « Pour toute fiche $Q \neq S$, $[1, l[$ est l'ensemble des entiers m tels que $Q_m = S_m$ ». Par contre, si deux fiches Q, Q' ont des rangs $\leq m$:

$$Q_m = Q'_m \iff Q = Q'.$$

1.4. Pour tout sous-groupe G de S_m, il existe une fiche Q (et une seule) de rang $\leq m$ telle que Q_m soit le plus grand groupe indicatif de degré m contenu dans G : Q est la *fiche de* G. Pour toute fiche Q de rang $\leq m$, Q_m est donc le plus petit sous-groupe de S_m ayant la fiche Q.

2. Suite de réduction d'un groupe de permutations. — Notons :

Σ_m l'ensemble des sous-groupes de S_m;

$\Gamma(E)$ l'ensemble des chaînes de base E.

2.1. Pour chaque groupe $G \in \Sigma_m$, la G-compatibilité (de deux chaînes de base E) définit une relation d'équivalence $G_{(E)}$ de base $\Gamma(E)$. Voici une proposition où apparaît l'*index* de G (en tant que sous-groupe de S_m) :

Proposition. — *Quel que soit le groupe* $G \in \Sigma_m$, *il existe un groupe* $H \in \Sigma_{m+1}$ *(et un seul) tel que :* $G_{(E)} = H_{(E)}$ *pour tout ensemble* E *de cardinal* $> m$. *Les groupes* G, H *ont même fiche, et*

$$\operatorname{ind} G \leq \operatorname{ind} H \leq (\operatorname{ind} G)^{m+1}.$$

En posant $G^{(0)} = G$, $G^{(1)} = H$, $G^{(n+1)} = G^{(n)(1)}$, nous définissons une suite de groupes $(G^{(n)})_{n \geq 0}$ que nous appelons la *suite de réduction* de G.

Remarque. — Il est probable que chaque sous-groupe *strict* G de S_m satisfait à l'inégalité [A] : $\operatorname{ind} G^{(1)} < (\operatorname{ind} G)^{m+1}$. Nous avons vérifié cette hypothèse pour :

$m \leq 5$, G quelconque;

m quelconque, G indicatif.

2.2. Pour $G = A_4$ (groupe alterné de degré 4, de fiche J'), $G^{(1)}$ est le sous-groupe de S_5 engendré par (1, 3, 5) et (1, 5) (2, 4), puis $G^{(n)} = J^1_{n+4}$ pour tout $n \geq 2$. Les théorèmes 3.2.1 et 3.2.3 de [1] permettent de généraliser cette remarque :

Proposition. — *Pour tout groupe* $G \in \Sigma_m$, *de fiche* Q, *l'ensemble des entiers* $n \geq 0$ *tels que* $G^{(n)} = Q_{m+n}$ *est une section* $[n_0, \rightarrow[$ *de* N.

Il s'introduit ainsi un entier remarquable $n_0 = f_0(G)$ tel que

$$f_0(G) = 0 \iff G \text{ est indicatif.}$$

Lorsque G parcourt Σ_m, on peut poser : $g_0(m) = \operatorname{Max} f_0(G)$. Ainsi :

$$g_0(m) = 0 \quad \text{pour} \quad m \leq 3,$$

et [1] donne

$$1 \leq g_0(3+h) < h(9h+5) \qquad \text{pour tout} \quad h \geq 1.$$

Nous venons de voir que $f_0(A_4) = 2$. Pour tous les autres groupes non indicatifs G de degré 4, nous avons obtenu $f_0(G) = 1$, de sorte que $g_0(4) = 2$. La précédente majoration de $g_0(m)$ paraît donc assez large.

3. Famille de chaînes G-compatibles. — Soit $(\alpha_i)_{i \in I}$ une famille de chaînes dont les bases sont des parties de E. Si Card (E) $\geq n$ et si tout $X \in \mathfrak{P}_n(E)$ est contenu dans l'une des bases des chaînes α_i, nous disons que la famille $(\alpha_i)_{i \in I}$ est un *n-recouvrement* de E. Rappelons le théorème 3.3 de [1] :

Théorème. — *Quel que soit le groupe* $G \in \Sigma_m$, *il existe un entier* $h \geq 0$ *tel que : « Pour tout* $(m+h)$*-recouvrement* $(\alpha_i)_{i\in I}$ *de* E *par des chaînes* G*-compatibles, il existe une chaîne* θ *de base* E *qui est* G*-compatible avec toute chaîne* α_i ».

3.1. En notant $f_1(G)$ le plus petit des entiers h vérifiant la condition précédente, on associe au groupe G un second entier remarquable.

La valeur $f_1(S_m) = 0$ est triviale. Par contre, il est probable que chaque sous-groupe *strict* G de S_m vérifie l'inégalité [B] : $f_1(G) \geq 1$. On montre d'ailleurs que : [A] $\Rightarrow$ [B].

3.2. Lorsque G parcourt Σ_m, posons

$$g_1(m) = \operatorname{Max} f_1(G).$$

En (1), nous avions indiqué pour $g_1(m)$ un majorant de valeur asymptotique $2\,em^{m+1}$. Les résultats qui suivent fournissent un nouveau majorant de valeur asymptotique $9\,m^2$:

a. $f_1(G) = 1$ pour les groupes J^1_m et T_m $(m \geq 3)$, $D_m (m \geq 4)$, $I^{1,p}_m$ et $I^{p,1}_m (m \geq p+1)$, de sorte que

$$g_1(1) = 0, \qquad g_1(2) = g_1(3) = 1.$$

b. Pour des entiers p, q, $r \geq 2$ et un groupe indicatif G de degré $m \geq 4$, de fiche $I^{p,q}$ $(l = p+q)$ ou J^r $(l = 2r)$:

$$1 \leq f_1(G) \leq \operatorname{Max}(1,\ 3+l-m) \leq 3.$$

c. Si G est un groupe non indicatif :

$$f_1(G) \leq 1 + f_0(G).$$

Pour $m = 3+h$, $h \geq 1$, ces résultats donnent :

$$1 \leq g_1(m) \leq \operatorname{Max}(3,\ 1+g_0(m)) \leq h(9h+5).$$

Les valeurs $f_1(I^{2,2}_4) = 1$, $f_1(J^2_4) = f_1(A_4) = 2$ permettent d'obtenir $g_1(4) = 2$. La majoration précédente semble encore assez large.

4. Théorème de monomorphie. — Soient deux entiers $m \geq 1$, $n \geq 1$ et une relation m-aire φ de base E. Une application σ de $X \in \mathfrak{P}_n(E)$ sur $Y \in \mathfrak{P}_n(E)$ est un *n-morphisme* de φ dès que les *n-restrictions* $\varphi \mid X$, $\varphi \mid Y$ sont *isomorphes* par σ, autrement dit si

$$\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_m) = \varphi(\sigma(x_1), \sigma(x_2), \ldots, \sigma(x_m))$$

pour tout m-uple $(x_1, x_2, \ldots, x_m) \in X^m$. Si deux n-restrictions quelconques de φ sont isomorphes, nous disons que φ est *n-monomorphe*. Une relation n-monomorphe pour tout entier $n \geq 1$ est dite *monomorphe*.

4.1. Si $F \in \mathfrak{P}_m(E)$, les m-morphismes de φ appliquant F sur lui-même constituent un groupe de permutations $G_F(\varphi)$.

Proposition. — *Pour* $F = [1, m]$ *et tout sous-groupe* H *de* S_m, *il existe une relation* m*-aire monomorphe* φ *de base* N *telle que* $G_F(\varphi) = H$.

Il suffit de prendre comme graphe de φ l'ensemble des m-uples d'entiers $(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ pour lesquels il existe une permutation $\sigma \in H$ telle que $x_{\sigma(1)} < x_{\sigma(2)} < \ldots < x_{\sigma(m)}$. Dès lors, φ est interprétable par la chaîne naturelle ω, au sens suivant : tout n-morphisme de ω est un n-morphisme de φ].

4.2. Si $\text{Card}(E) \geqq 5$, toute relation binaire 3-monomorphe de base E est monomorphe. Cette remarque peut se généraliser aux relations m-aires n-monomorphes φ en prenant $n \geqq m + g_1(m)$, $\text{Card}(E) \geqq \rho_m(n)$ [fonction introduite en ([2])]. Les n-restrictions $\varphi | X$ sont alors interprétables par des chaînes α_X, et l'on peut appliquer le théorème de compatibilité à la famille (α_X) relativement à un groupe $G_F(\varphi)$ de m-morphismes. Il apparaît que φ est interprétable par une chaîne θ, d'où ce renforcement du théorème 4.2 de ([1]) :

Théorème. — *Pour tout entier* $m \geqq 1$, *il existe deux entiers* n, p *vérifiant la condition suivante :* « *Toute relation* m*-aire* n*-monomorphe de base* E *telle que* $\text{Card}(E) \geqq p$ *est monomorphe* ».

Si M est l'ensemble des entiers n figurant dans ces couples (n, p), on peut montrer que M est une section $[d_m, \rightarrow[$ de N, avec $d_1 = 1$, $d_2 = 3$, $d_3 = 4$, puis (pour $m \geqq 4$) :

$$m + 1 \leqq d_m \leqq m + g_1(m) \leqq (3m - 8)^2 + 2$$

(d'où l'incertitude : $d_4 = 5$ ou 6).

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) C. Frasnay, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2944.

([2]) C. Frasnay, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1825.

(7, *avenue du Vercors, Montfleury, Isère.*)

ALGÈBRE. — *Anneaux noethériens de largeur finie.*

Note (*) de Mlle **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. René Garnier.

Tous les anneaux considérés sont supposés commutatifs et unitaires.

Un anneau A est dit de *rang* k [2], si chaque idéal de A possède un système de générateurs de k éléments.

Un anneau de rang fini est noethérien.

Par définition, un anneau noethérien de largeur n [1] est de rang fini, au plus égal à n. Mais il existe des anneaux de rang fini dont la largeur est infinie, par exemple les anneaux de Dedekind dont le nombre des idéaux maximaux est infini.

Cependant :

Théorème 1. — *La largeur d'un anneau, local et de rang* n, A, *est égale à* n.

Soient $x_1, \ldots, x_{n+1}$ des éléments de A. Puisque A est de rang n, il existe $y_1, \ldots, y_n \in A$ tels que $\sum_{i=1}^{n+1} Ax_i = \sum_{j=1}^{n} Ay_j$. Si tous les $y_i (j = 1, \ldots, n)$ peuvent être choisis dans la famille $(x_i)_{1 \leq i \leq n}$, le théorème est démontré. Supposons qu'il existe $k (0 \leq k < n)$ tel que $y_1 = x_1, \ldots, y_k = x_k$ et qu'aucun des $y_j (j \leq k+1)$ ne puisse être choisi dans la famille des x_i. On a, alors, pour $j \leq k+1$,

$$x_j \in \sum_{i=1}^{k} Ax_i + \sum_{i=k+1}^{n} m(A)\, y_i,$$

où $m(A)$ est l'idéal maximal de A; et

$$y_i \in \sum_{i=1}^{n+1} Ax_i.$$

D'où

$$x_j \in \sum_{i=1}^{k} Ax_i + \sum_{i=k+1}^{n} m(A)\, x_i \qquad \text{et} \qquad x_j \in Ax_1 + \ldots + Ax_{j-1} + Ax_{j+1} + \ldots + Ax_{n+1},$$

ce qui contredit l'hypothèse.

Un anneau local de rang fini est de dimension inférieure à 1 [2].

Théorème 2. — *Soient* A *un anneau local noethérien et* $m(A)$ *son idéal maximal; la largeur de* A *est finie si l'une des conditions suivantes est réalisée :*

1° *La dimension de* A *est* 0;

2° *La dimension de* A *est* 1 *et l'anneau* A *est d'égales caractéristiques;*

3° *La dimension de* A *est* 1 *et* A *est un anneau intègre.*

Si la dimension de A est 0, A est artinien et donc de largeur finie [1]. Puisque le complété Â de A, pour la topologie $m(A)$-adique, a même

dimension que A, il suffit [([1]), cor. 2 du théor. 3], de prouver, dans le cas 2°, la proposition pour un anneau complet. Dans ce cas, A possède un sous-corps K, isomorphe à $A/m(A)$ et A est un module de type fini sur l'anneau $K[[x]]$, où $\{x\}$ est un système de paramètre de A [([4]), chap. VIII, § 11, cor. 2 du théor. 24]. Donc la largeur de A est finie. Dans le cas 3°, les seuls idéaux premiers de A sont (o) et $m(A)$ et l'on peut supposer, d'après 2°, que la caractéristique de A est o et que celle de $A/m(A)$ est $p \neq 0$. Soit $\hat{A}$ le complété de A. Si la dimension de l'anneau $\hat{A}/p\hat{A}$ est o, alors [([3]), chap. IV, § 3, prop. 1], $\hat{A}$ est un module de type fini sur un sous-anneau B qui a même dimension que $\hat{A}$, B est un anneau local noethérien et régulier. Donc B est un anneau de valuation et $\hat{A}$ est un anneau de largeur finie. Il suffit alors, pour achever la démonstration, de prouver que, si A est intègre, la dimension de $\hat{A}/p\hat{A}$ est o. S'il n'en était pas ainsi, il existerait un idéal premier P de $\hat{A}$ tel que $p\hat{A} \subset P \subsetneq m(\hat{A}) = m(A)\hat{A}$. On aurait alors $A \cap P = (0)$ et $pA = (0)$, ce qui est impossible.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) M.-P. Brameret, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3605.

([2]) I. S. Cohen, *Duke Math. J.*, 17, 1950, p. 27-42.

([3]) P. Samuel, *Algèbre locale* (*Mém. Sc. Math.*, fasc. CXXIII, Gauthier-Villars, Paris, 1953).

([4]) P. Samuel et O. Zariski, *Commutative Algebra*, II, The University Series in Higher Mathematics, D. Van Nostrand Company, Princeton.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ALGÈBRE. — *Généralisation de la théorie des x-idéaux de K. E. Aubert.* Note (*) de M. **Alfred Fouques**, transmise par M. Jean Leray.

K. E. Aubert [1] a développé une théorie axiomatique des x-idéaux dans un demi-groupe commutatif. Nous nous proposons de donner un système d'axiomes permettant de prolonger la théorie de K. E. Aubert au cas d'un demi-groupe non nécessairement commutatif.

D désignera un demi-groupe noté multiplicativement, $\mathfrak{T}'(D)$ l'ensemble des complexes (ou parties non vides) de D, X.Y (ou XY) l'ensemble $\{xy \in D \mid x \in X, y \in Y\}$.

1. *Les a-idéaux.* — Nous appellerons « *a-opération à gauche* » (resp. *à droite*, *bilatère*) *une application*

$$f:\ X \in \mathfrak{T}'(D) \to \overline{X} \in \mathfrak{T}'(D)$$

satisfaisant aux axiomes suivants

(A 1) $\forall X \in \mathfrak{T}'(D),\quad X \subseteq \overline{X},$

(A 2) $\forall X \in \mathfrak{T}'(D),\quad \forall Y \in \mathfrak{T}'(D),\quad X \subseteq \overline{Y} \to \overline{X} \subseteq \overline{Y},$

(gA 3) $\forall X \in \mathfrak{T}'(D),\quad D\overline{X} \subseteq \overline{X},$

[resp. (dA 3) $\overline{X}D \subseteq \overline{X},$

(A 3) $D\overline{X} \cup \overline{X}D \subseteq \overline{X}$],

(A 4) $\forall X \in \mathfrak{T}'(D),\quad \forall Y \in \mathfrak{T}'(D),\quad \overline{X}\,\overline{Y} \subseteq \overline{XDY \cup XY}.$

$\overline{X}$ sera appelé le *a-idéal engendré par* X. L'ensemble des a-idéaux définis par f constitue un *a-système défini sur* D.

La relation d'ordre définie par l'inclusion des a-idéaux munit un a-système d'une structure de demi-treillis complet, où l'union d'une famille non vide de a-idéaux est le a-idéal engendré par la réunion (ensembliste) de ces a-idéaux.

L'intersection, si elle est non vide, d'une famille non vide de a-idéaux est un a-idéal.

Le produit de deux a-idéaux $\overline{X}$ et $\overline{Y}$ est le a-idéal $\overline{\overline{X}\,\overline{Y}}$. Il est égal à $\overline{XDY}$ si D possède un élément unité (d'un seul côté ou bilatère), à $\overline{XY}$ si D est commutatif.

La multiplication est associative et vérifie la propriété de distributivité générale par rapport à l'union. Pour la multiplication, un a-système à gauche est un demi-groupe ordonné, quasi entier à gauche, et résidué à droite. Il est de plus réticulé et résidué à gauche si D contient un élément permis à droite.

2. *Comparaison des a-systèmes.* — Φ et Ψ étant deux a-systèmes définis sur D, Ψ est dit *plus fin* que Φ si tout *a-idéal* de Φ est un *a-idéal* de Ψ.

Si D contient un élément unité (d'un seul côté ou bilatère) l'ensemble des a-systèmes qu'on peut définir sur D, ordonné par la relation « Ψ est plus fin que Φ », est un treillis complet.

Φ étant un a-système à gauche défini sur D, l'application qui associe à X le complexe $\overline{X} + \overline{X} \circ D$ ($+$ et $\circ$ étant les symboles de l'union et du produit dans Φ) est une a-opération bilatère, et le a-système τ qu'elle définit est le plus fin des a-systèmes bilatères moins fins que Φ. τ est le *a-système bilatère associé à* Φ. Si D contient un élément permis à droite, Φ constitue une (τ)-algèbre de Lesieur et Croisot [2].

3. *a-systèmes de caractère fini.* — Un a-système est dit *de caractère fini* si, $\forall X \in \mathfrak{P}'(D)$, $\overline{X}$ est la réunion (ensembliste) des $\overline{Y}$, où Y parcourt l'ensemble des parties finies non vides de X.

L'ensemble des a-idéaux d'un a-système de caractère fini constitue une famille $\cup$-inductive. Si D contient un élément permis à droite le treillis complet des a-idéaux est faiblement $\cap$-continu.

4. *Exemples.* — Soit D un ensemble muni de deux lois partout définies, l'une notée multiplicativement, l'autre notée &, la multiplication étant associative et doublement distributive par rapport à la loi &. L'application qui, au complexe X de D, associe la partie stable pour la loi & engendrée par le complexe $X \cup DX$ est une a-opération à gauche et le a-système qu'elle définit est de caractère fini.

Par exemple l'ensemble des idéaux à gauche (au sens ordinaire) d'un demi-groupe (prendre $a \mathbin{\&} b = u$, u étant un élément fixé quelconque du demi-groupe), d'un anneau (prendre $a \mathbin{\&} b = a - b$), d'un demi-anneau, l'ensemble des sous-groupes d'un groupe (prendre $ab = e$, e étant l'élément neutre du groupe, $a \mathbin{\&} b = a \star b^{-1}$, $\star$ étant la loi de groupe et b^{-1} l'inverse de b pour la loi de groupe), constituent des a-systèmes de caractère fini.

5. *Comparaison avec la théorie de K. E. Aubert.* — Lorsque D est supposé commutatif, la définition des a-idéaux proposée ici coïncide avec la définition des x-idéaux donnée par K. E. Aubert. Dans le cas non commutatif Aubert a proposé [3], à la place de (A 4), l'axiome $\overline{Y}X \subseteq \overline{YX}$, mais alors l'ensemble des idéaux bilatères d'un anneau non commutatif n'est pas nécessairement un x-système (mais constitue un a-système à gauche, ainsi qu'un a-système à droite).

Lesieur et Croisot ont proposé [4], à la place de (A 4), l'axiome

$$\text{(A)} \qquad \overline{X}\,\overline{Y} \subseteq \overline{X\overline{Y}}.$$

La multiplication des idéaux à gauche n'est alors associative que si l'on a en plus $\overline{X}\,\overline{Y} \subseteq \overline{\overline{X}Y}$ pour Y de la forme $Y = \overline{U}\,\overline{V}$, elle n'est distributive par rapport à l'union que si l'on a en plus $\overline{X}\,\overline{Y} \subseteq \overline{\overline{X}Y}$ pour Y de la

forme $Y = \bigcup_i \overline{Y}_i$. La résiduation à droite n'est assurée que moyennant cette dernière condition supplémentaire.

L'axiome (A 4) paraît donc le plus intéressant. Signalons que l'axiome (A) de Lesieur et Croisot est vérifié par une a-opération.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) K. E. Aubert, *Acta Mathematica*, 107, 1962, p. 1 à 52.

(2) L. Lesieur et R. Croisot, *Algèbre noethérienne non commutative*, Gauthier-Villars, 1963, p. 25.

(3) K. E. Aubert, *Sur la théorie des x-idéaux. Séminaire Dubreil-Pisot*, 1960-1961, exposé n° 8, p. 1.

(4) L. Lesieur et R. Croisot, *Théorie noethérienne des anneaux, des demi-groupes et des modules dans le cas non commutatif*. I, *Colloque d'Algèbre supérieure*, Bruxelles, 1956, p. 85.

(*Collège Scientifique Universitaire*, 16, *boul. Daviers, Angers.*)

TOPOLOGIE. — *Critères de continuité de la fonction limite d'une base de filtre sur l'espace* $\mathcal{F}_s(X; Y)$. Note (*) de M. **Georges Georganopoulos**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie la fonction limite d'une base de filtre sur l'espace $\mathcal{F}_s(X; Y)$, X un ensemble quelconque et Y un espace uniforme, relativement à un filtre sur X, et, particulièrement, si X est un espace topologique, la continuité de cette limite.

Soient X un ensemble quelconque, Y un espace uniforme et $\mathcal{F}(X; Y)$ l'ensemble de toutes les applications de X dans Y.

Définition. — Soit W un entourage de Y; on dit qu'un sous-ensemble $\mathfrak{M}$ de X est un ensemble essentiel de X d'ordre W relativement à une partie H de $\mathcal{F}(X; Y)$, si, pour tout couple d'éléments x, x' de $\mathfrak{M}$, il existe une application $u \in H$ telle que $(u(x), u(x')) \in W$.

On considère sur $\mathcal{F}(X; Y)$ la topologie de la convergence simple dans X, qui se note $\mathcal{F}_s(X; Y)$. Soient, maintenant, $\mathfrak{F}$ un filtre sur X et Φ une base de filtre sur $\mathcal{F}_s(X; Y)$ qui converge vers la fonction u_0. Sans faire aucune hypothèse nouvelle sur la nature des applications u appartenant aux éléments de Φ, on va trouver des conditions nécessaires et suffisantes pour que la base de filtre $u_0(\mathfrak{F})$ soit une base de filtre de Cauchy.

On a le

Critère. — *Pour que $u_0(\mathfrak{F})$ soit une base de filtre de Cauchy sur* Y, *il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un élément* $\mathfrak{M} \in \mathfrak{F}$ *qui soit un ensemble essentiel de* X *d'ordre* W *relativement à tout élément* $M \in \Phi$.

Remarque. — Si Y est un espace complet, le critère donne des conditions nécessaires et suffisantes pour que la fonction limite u_0 ait une limite suivant le filtre $\mathfrak{F}$.

Si X est un espace topologique, du critère précédent il résulte le

Théorème 1. — *Pour que u_0 soit continue en un point $x_0 \in X$, il faut et suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un voisinage* $\mathcal{V}$ *de x_0 qui soit un ensemble essentiel de* X *d'ordre* W *relativement à tout élément* $M \in \Phi$.

Remarque 1. — Critère équivalent utilisant explicitement la fonction limite u_0 : une condition nécessaire et suffisante pour que $u_0(\mathfrak{F})$ soit une base de filtre de Cauchy (soit continue en x_0) c'est que, pour tout entourage W de Y, il existe un $\mathfrak{M} \in \mathfrak{F}$ (un voisinage $\mathcal{V}$ de x_0) qui soit un ensemble essentiel de X d'ordre W relativement à tout ensemble $M \cup \{x_0\}$, $M \in \Phi$.

Remarque 2. — On peut, évidemment, modifier ainsi le théorème 1 :

Théorème 1'. — *Pour que u_0 soit continue en x_0, il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un voisinage* $\mathcal{V}$ *de x_0 tel que, pour tout $x \in \mathcal{V}$ et pour tout $M \in \Phi$, il existe une application $u \in M$ pour laquelle* $(u(x_0), u(x)) \in W$.

Remarque 3. — En vertu du théorème 1′ on a la proposition :

Pour que u_0 *soit continue en* x_0, *il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un voisinage* $\mathcal{V}$ *de* x_0 *tel que, pour tout* $M \in \Phi$, *on ait*

$$\bigcup_{u \in M} u^{-1}[W(u(x_0))] \supset \mathcal{V}.$$

On a une proposition correspondante si l'on remplace la réunion

$$\bigcup_{u \in M} u^{-1}[W(u(x_0))]$$

par

$$\bigcup_{u \in M} u^{-1}[W(u_0(x_0))].$$

On peut généraliser ainsi la proposition précédente :

Pour que u_0 *ait pour limite un élément* $y \in Y$ *suivant le filtre* $\mathcal{F}$, *il faut et suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un élément* $\mathcal{M}$ *de* $\mathcal{F}$ *tel qu'on ait*

$$\bigcup_{u \in M} u^{-1}[W(y)] \supset \mathcal{M} \quad \text{pour tout } M \in \Phi.$$

Soient $\mathcal{F}$ un filtre sur X tel que $\bigcap_{\mathcal{M} \in \mathcal{F}} \mathcal{M} \neq \emptyset$, H l'ensemble des applications $u : X \to Y$ telles que $u(\mathcal{F})$ soit une base de filtre de Cauchy sur Y et Φ une base de filtre sur H qui converge simplement vers la fonction u_0. On a la

Proposition 1. — *Pour que* $u_0(\mathcal{F})$ *soit une base de filtre de Cauchy, il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un élément* $\mathcal{M} \in \mathcal{F}$ *et pour chaque* u *un* $\mathcal{M}_u \in \mathcal{F}$, *tel que* $u(\mathcal{M}_u)$ *soit petit d'ordre* W, *et, pour tout* $M \in \Phi$, *on ait*

$$\bigcup_{u \in M} \mathcal{M}_u \supset \mathcal{M}.$$

Remarque. — Sous les conditions de la proposition précédente on a

$$\lim_{\mathcal{F}} u(x) = y, \qquad \lim_{\mathcal{F}} u_0(x) = y_0$$

et

$$\lim_{\Phi} y = \lim_{\Phi} \lim_{\mathcal{F}} u(x) = y_0 = \lim_{\mathcal{F}} u_0(x) = \lim_{\mathcal{F}} \lim_{\Phi} u(x).$$

Soient X un espace topologique, Y un espace uniforme, H l'ensemble des applications $u : X \to Y$ continues en $x_0 \in X$ et Φ une base de filtre sur H qui converge simplement vers la fonction u_0. En vertu de la proposition 1 on a le

Théorème 2. — *Pour que* u_0 *soit continue en* x_0, *il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un voisinage* $\mathcal{V}$ *de* x_0 *et pour chaque* u

un voisinage $\mathcal{V}_u$ *de* x_0, *tel que* $u(\mathcal{V}_u)$ *soit petit d'ordre* W, *et, pour tout* $M \in \Phi$, *on ait* $\bigcup_{u \in M} \mathcal{V}_u \supset \mathcal{V}$.

En autres termes, le théorème précédent donne des conditions nécessaires et suffisantes pour que

$$\lim_{\Phi} \lim_{x \to x_0} u(x) = \lim_{x \to x_0} u_0(x) = \lim_{x \to x_0} \lim_{\Phi} u(x).$$

En explicitant la fonction limite u_0 on a, sous les mêmes conditions que dans la proposition 1 :

PROPOSITION 2. — *Pour que* $u_0(\mathcal{F})$ *soit une base de filtre de Cauchy, il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y *et pour tout élément* $M \in \Phi$, *il existe un* $\mathfrak{M} \in \mathcal{F}$ *et une application* $u \in M$ *tels que, ou bien* $(u_0(x), u(x)) \in W$ *pour tout* $x \in M$, *ou bien* $(u_0(x), u(x')) \in W$ *pour tout couple d'éléments* x, $x' \in M$. *Les conditions sont seulement suffisantes si* $\bigcap_{\mathfrak{M} \in \mathcal{F}} \mathfrak{M} = \emptyset$.

Si X est un espace topologique, sous les conditions du théorème 2, on conclut de la proposition précédente :

Pour que u_0 soit continue en $x_0 \in X$, il faut et il suffit que, pour tout entourage W de Y et pour tout élément $M \in \Phi$, il existe un voisinage $\mathcal{V}$ de x_0 et une application $u \in M$ tels que, ou bien $(u_0(x), u(x)) \in W$ pour tout $x \in \mathcal{V}$ (1), ou bien $(u_0(x), u(x')) \in W$ pour tout couple d'éléments x, $x' \in \mathcal{V}$.

Remarque 1. — On peut faire au sujet de la proposition 2 et de son corollaire, la même remarque que pour la proposition 1 et le théorème 2. Dans le cas où $\bigcap_{\mathfrak{M} \in \mathcal{F}} \mathfrak{M} = \emptyset$, pour la validité de la remarque, il faut que l'espace Y soit complet.

Remarque 2. — Sans faire aucune hypothèse nouvelle sur la nature des applications u, on a, sous la condition que X est un espace topologique, la proposition :

Pour que u_0 *soit continue en* x_0, *il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un voisinage* $\mathcal{V}$ *de* x_0 *tel que, pour tout* $x \in \mathcal{V}$ (*pour tout couple d'éléments* x, $x' \in \mathcal{V}$) *et pour tout* $M \in \Phi$, *il existe une application* $u \in M$ *pour laquelle* $(u(x), u_0(x_0)) \in W$ $((u(x), u_0(x')) \in W)$.

Si X est un ensemble quelconque et $\mathcal{F}$ un filtre sur X, on peut généraliser ainsi la proposition précédente :

PROPOSITION 3. — *Pour que* u_0 *ait pour limite un élément* $y \in Y$ *suivant le filtre* $\mathcal{F}$, *il faut et il suffit que, pour tout entourage* W *de* Y, *il existe un* $\mathfrak{M} \in \mathcal{F}$ *tel que, pour tout* $x \in \mathfrak{M}$ *et pour tout* $M \in \Phi$, *il existe une application* $u \in M$ *pour laquelle* $(u(x), y) \in W$.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) BOURBAKI, Liv. III, chap. 10, § 1, exercice 6 *a*.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

TOPOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur la définition de limite dans les espaces abstraits.* Note (*) de M. **Pascal Dupont**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Les définitions classiques de limite d'une suite de nombres réels, de fonctions, de courbes, etc., sont intimement liées au concept de distance plus ou moins élaboré ([1]). Plus généralement on peut donner, comme on le sait, des définitions explicites de limites en faisant abstraction aussi du concept de distance, par exemple dans les espaces de Hausdorff.

En 1906, dans sa thèse de Doctorat, M. Maurice Fréchet introduit le concept de limite sous forme implicite. Une fois considérée une classe (L) d'éléments de nature quelconque, dans laquelle on sait distinguer si deux éléments sont distincts ou non, M. M. Fréchet écrit : « De plus, on a pu donner une définition de la limite d'une suite d'éléments de la classe (L). Nous supposons donc qu'étant choisie au hasard une suite infinie d'éléments (distincts ou non) de la classe (L), on puisse dire d'une façon certaine si cette suite $A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$, a ou non une limite A (d'ailleurs unique). Le procédé qui permettra de donner la réponse (autrement dit, la définition de la limite) est d'ailleurs absolument quelconque, assujetti seulement à satisfaire aux conditions suivantes :

I. Si chacun des éléments de la suite infinie $A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$ est identique à un même élément A, la suite a certainement une limite qui est A.

II. Si une suite infinie $A_1, A_2, \ldots, A_n, \ldots$ a une limite A, toute suite d'éléments de la première suite pris dans le même ordre : $A_{n_1}, A_{n_2}, \ldots, A_{n_p}, \ldots$ (les nombres entiers $n_1, n_2, \ldots, n_p, \ldots$ iront donc en croissant) a une limite qui est aussi A ».

Sur cette position déjà donnée en 1904 ([2]), M. M. Fréchet revient en 1910 ([3]), en 1917 ([4]) et en 1918 ([5]).

En 1922-1923, M. Paul Urysohn ([6]) est attiré par cette position de M. Fréchet, mais aperçoit dans la définition de limite conditionnée par les I et II des inconvénients logiques, qu'il pense pouvoir éliminer « d'une façon radicale en introduisant un nouvel axiome ». Nous trouvons, en effet, en 1926 une Note posthume d'Urysohn, rédigée par M. Paul Alexandroff, dans laquelle un nouvel axiome est introduit. Il n'est pas difficile de modifier l'axiome d'Urysohn et de le présenter donc comme suit :

(U) Si, étant donné une suite $\{x_n\}$, il existe un élément x tel que de n'importe quelle suite partielle $\{x_{k_n}\}$ on puisse extraire une suite convergente à la limite x, la $\{x_n\}$ converge vers x.

Sous une forme qu'il est facile de démontrer comme équivalente, M. Casimir Kuratowski introduit ce nouvel axiome de la façon suivante ([7]) :

III. Si la suite $\{x_n\}$ ne converge pas à une limite p, alors $\{x_n\}$ contient une suite partielle $\{x_{k_n}\}$ dont aucune suite partielle ne converge vers p.

Nous avons étudié toute la question d'une façon radicale dans un Mémoire qui va paraître prochainement [8] : nous avons soupçonné *a priori* que l'adjonction d'un nouvel axiome ne puisse éliminer que quelques inconvénients logiques. Nous avons été amené ainsi à fractionner l'ensemble de toutes les suites d'éléments abstraits, en cinq sous-ensembles séparés A_0, A_1, A_2, B_1, B_2, et nous avons constaté ce qui suit :

1° Les suites de l'ensemble A_0 (suites qui contiennent au moins deux éléments distincts répétés une infinité de fois) ne sont pas convergentes;

2° Les suites de l'ensemble A_1 (suites constituées par un élément répété une infinité de fois) sont convergentes;

3° Les suites de l'ensemble A_2 (constituées par un élément répété une infinité de fois et par un nombre fini d'autres éléments) sont nécessairement convergentes selon la définition conditionnée par les I, II, III, tandis qu'elles pouvaient être convergentes ou non selon la définition conditionnée par les I et II;

4° Les suites de $B_1 \neq A_0$ (un élément répété une infinité de fois et d'autres éléments infinis) et les suites de B_2 (suites dans lesquelles il n'y a pas d'éléments répétés une infinité de fois) peuvent être convergentes ou non.

L'observation adressée à M. Fréchet par MM. Urysohn, Alexandroff, Kuratowski, peut être retournée à ces auteurs sur la base de la constatation n° 4. Par exemple, on peut donner une définition de convergence relative aux suites de nombres réels, conditionnée par les I, II, III, sur la base de laquelle la suite $1, 1/2, 1/3, \ldots, 1/n, \ldots$ ne résulte pas convergente. Dans un tel ordre d'idées nous avons démontré aussi que la définition de limite donnée par les axiomes I, II, III est moins générale que celle que le même Fréchet a proposée en 1918, ajoutant deux autres axiomes opportuns aux deux premiers.

C'est pourquoi par notre étude s'ouvre un autre problème : « ajouter de nouveaux axiomes de façon que le champ où le concept de limite est caractérisé, soit toujours plus vaste ».

Il est naturel aussi de nous demander si un théorème équivalent à celui de Skolem puisse exister, théorème qui affirme que « un groupe fini d'axiomes ne réussira jamais à caractériser la suite de nombres naturels »; nous demander donc si un théorème peut jamais exister, qui pourrait être exprimé de cette façon : « un nombre fini quelconque d'axiomes ne réussira jamais à caractériser le concept de limite dans son acception la plus complète ».

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) *Voir*, par exemple, les notions de « voisinage » et d' « écart » dans la thèse de M. Maurice Fréchet, *Sur quelques points du calcul fonctionnel* (*Rend. Circ. Mat. Palermo*, 22, 1906). *Cf.* aussi pages 61, 172, 214, 217 de M. Fréchet, *Les espaces abstraits*, Gauthier-Villars, Paris, 1928.

(2) M. Fréchet, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 848.

(3) M. Fréchet, *Math. Ann.*, 68, 1910, p. 145.

(4) M. Fréchet, *Trans. Amer. Math., Soc.*, 19, 1918, p. 53; relation présentée en avril 1917.

(5) M. Fréchet, *Bull. Sc. Math.*, 2e série, 42, 1918, p. 138.

(6) P. Urysohn, *L'Enseignement Mathématique*, 25, 1926, p. 77. Note posthume de P. U., rédigée par P. Alexandroff.

(7) C. Kuratowski, *Topologie*, Warszawa, 1958, p. 84.

(8) P. Dupont, *Sulla definizione di limite negli spazi astratti* (*Rendiconti Seminario Matematico Torino*, sous presse).

(*Università di Torino*, 46, *Turin*, *Italie*.)

Remarques sur la Note précédente, par M. **Maurice Fréchet**.

Après l'intéressante Note ci-dessus de M. Pascal Dupont, il convient de noter que nous n'avions introduit dans notre Thèse la notion d'espace L que pour montrer qu'on pouvait édifier une topologie des espaces abstraits *sans recourir* à la notion de *distance*.

Ce but étant atteint, nous avons reconnu que cette notion n'avait pas l'utilité générale que nous avions espéré et *nous ne l'avons plus utilisée.*

Nous nous sommes tourné vers d'autres façons de procéder et, en particulier, nous avons défini et étudié la classe extrêmement générale des espaces ($\mathcal{V}$) où les voisinages d'un point ne sont assujettis à *aucune* condition. Il faut observer que, dans ces espaces, la notion d'élément limite a été remplacée par celle d'élément d'accumulation dont l'introduction dans les espaces abstraits est due à Frédéric Riesz.

ESPACES VECTORIELS TOPOLOGIQUES. — *Sur un théorème minimax.*

Note (*) de M. **Ky Fan**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous donnerons d'abord un théorème d'intersection qui est une forme géométrique de notre théorème minimax. Ce théorème d'intersection sera établi au moyen du lemme suivant qui a déjà été donné ailleurs (1).

LEMME. — *Soit* Z *un ensemble quelconque dans un espace vectoriel topologique* V *séparé réel. Supposons qu'à tout point* $z \in Z$ *un ensemble fermé* $A(z)$ *dans* V *est donné tel que les conditions suivantes soient remplies: a. l'enveloppe convexe de toute partie finie* $\{z_1, z_2, \ldots, z_n\}$ *de* Z *est contenue dans* $\bigcup_{i=1}^{n} A(z_i)$; *b.* $A(z)$ *est compact pour au moins un* $z \in Z$. *Alors l'intersection* $\bigcap_{z \in Z} A(z)$ *est non vide.*

THÉORÈME 1. — *Soient* $X_1, X_2, \ldots, X_n$ $n (\geq 2)$ *ensembles convexes compacts chacun dans un espace vectoriel topologique séparé réel. Soient* $E_1, E_2, \ldots, E_n$ *n parties du produit* $\prod_{i=1}^{n} X_i$ *ayant les propriétés suivantes : a. pour tout* $i = 1, 2, \ldots, n$ *et pour tout* $x_i \in X_i$, *la section* $E_i(x_i)$ *formée des points* $(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n)$ *de* $\prod_{j \neq i} X_j$ *tels que*

$$(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \ldots, x_n) \in E_i$$

est relativement ouvert dans $\prod_{j \neq i} X_j$; *b. pour tout* $i = 1, 2, \ldots, n$ *et pour tout point* $(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n)$ *de* $\prod_{j \neq i} X_j$, *la section* $E_i(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n)$ *formée des* $x_i \in X_i$ *tels que* $(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \ldots, x_n) \in E_i$ *est convexe non vide. Alors l'intersection* $\bigcap_{i=1}^{n} E_i$ *est non vide.*

Démonstration. — Pour tout $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in \prod_{i=1}^{n} X_i$, désignons par $A(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ l'ensemble des $(y_1, y_2, \ldots, y_n) \in \prod_{i=1}^{n} X_i$ tels que

$$(y_1, \ldots, y_{i-1}, y_{i+1}, \ldots, y_n) \notin E_i(x_i)$$

pour au moins un indice i. L'hypothèse a entraîne que $A(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ est compact. Étant donné un point quelconque $(y_1, y_2, \ldots, y_n) \in \prod_{i=1}^{n} X_i$,

si l'on prend un x_i dans $E_i(y_1, \ldots, y_{i-1}, y_{i+1}, \ldots, y_n)$ $(1 \leq i \leq n)$, on aura $(y_1, y_2, \ldots, y_n) \notin A(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. Ainsi les ensembles $A(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, où $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ parcourt $\prod_{i=1}^{n} X_i$, ont une intersection vide. D'après le lemme, il existe un nombre fini de points $(x_{j1}, x_{j2}, \ldots, x_{jn})$ $(1 \leq j \leq m)$ de $\prod_{i=1}^{n} X_i$ et m nombres $\alpha_j \geq 0$ avec $\sum_{j=1}^{m} \alpha_j = 1$ tels que

$$\sum_{j=1}^{m} \alpha_j (x_{j1}, x_{j2}, \ldots, x_{jn}) \notin \bigcup_{k=1}^{m} A(x_{k1}, x_{k2}, \ldots, x_{kn}).$$

Cela signifie qu'on a pour $1 \leq i \leq n$ et $1 \leq k \leq m$:

$$x_{ki} \in E_i\left(\sum_{j=1}^{m} \alpha_j (x_{j1}, \ldots, x_{j,i-1}, x_{j,i+1}, \ldots, x_{jn})\right).$$

D'après l'hypothèse b, il s'ensuit que

$$\sum_{k=1}^{m} \alpha_k x_{ki} \in E_i\left(\sum_{j=1}^{m} \alpha_j (x_{j1}, \ldots, x_{j,i-1}, x_{j,i+1}, \ldots, x_{jn})\right)$$

pour $1 \leq i \leq n$. On a donc

$$\sum_{k=1}^{m} \alpha_k (x_{k1}, x_{k2}, \ldots, x_{kn}) \in \bigcap_{i=1}^{n} E_i.$$

Soit P un ensemble ordonné quelconque. Une application f d'un espace topologique X dans P sera dite *semi-continue inférieurement* [resp. *semi-continue supérieurement*] sur X, si pour tout $p \in P$, $\{x \in X : f(x) > p\}$ [resp. $\{x \in X : f(x) < p\}$] est ouvert dans X. Dans le cas où X est une partie convexe d'un espace vectoriel topologique réel, f sera dite *quasi concave* [resp. *quasi convexe*] sur X, si quel que soit $p \in P$, $\{x \in X : f(x) > p\}$ [resp. $\{x \in X : f(x) < p\}$] est convexe.

THÉORÈME 2. — *Soient* $X_1, X_2, \ldots, X_n$ $n\,(\geq 2)$ *ensembles convexes compacts chacun dans un espace vectoriel topologique séparé réel. Soient* $f_1, f_2, \ldots, f_n$ *n applications de* $\prod_{i=1}^{n} X_i$ *dans un ensemble ordonné* P *et ayant les propriétés suivantes : a. pour tout i et tout* $x_i \in X_i$ *fixe,* $f_i(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \ldots, x_n)$ *est une fonction semi-continue inférieurement sur* $\prod_{j \neq i} X_j$; *b. pour tout i et tout point fixe* $(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n)$ *de* $\prod_{j \neq i} X_j$, $f_i(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \ldots, x_n)$ *est une fonction quasi concave sur* X_i. *Soit* $\{p_1, p_2, \ldots, p_n\} \subset P$. *Si, quels que soient l'indice i et le point* $(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_n)$ *de* $\prod_{j \neq i} X_j$, *il y a*

un $y_i \in X_i$ *tel que* $f_i(x_1, \ldots, x_{i-1}, y_i, x_{i+1}, \ldots, x_n) > p_i$, *alors il existe un* $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \ldots, \hat{x}_n) \in \prod_{i=1}^{n} X_i$ *tel que* $f_i(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \ldots, \hat{x}_n) > p_i \ (1 \leqq i \leqq n)$.

Cela découle immédiatement du théorème 1, si l'on considère l'ensemble $E_i (1 \leqq i \leqq n)$ formé des points $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in \prod_{j=1}^{n} X_j$ satisfaisant à l'inégalité $f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) > p_i$. Réciproquement, on obtient le théorème 1 en appliquant le théorème 2 aux fonctions caractéristiques des ensembles E_i.

Dans le cas des fonctions réelles, la conclusion du théorème 2 prend la forme suivante : « Si l'on a

$$\operatorname*{Inf}_{\{x_j\}_{j \neq i}} \operatorname*{Sup}_{x_i} f_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) > p_i \qquad (1 \leqq i \leqq n),$$

il existe un $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \ldots, \hat{x}_n) \in \prod_{i=1}^{n} X_i$ tel que $f_i(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \ldots, x_n) > p_i \ (1 \leqq i \leqq n)$. »

Corollaire 1 [M. Sion ([2])]. — *Soient* X, Y *deux ensembles convexes compacts chacun dans un espace vectoriel topologique séparé réel. Soit f une fonction réelle définie sur* $X \times Y$ *telle que, pour tout* $x \in X$ *fixe,* $f(x, y)$ *est une fonction semi-continue inférieurement, quasi convexe sur* Y *et que, pour tout* $y \in Y$ *fixe,* $f(x, y)$ *est une fonction semi-continue supérieurement, quasi concave sur* X. *Alors on a*

$$\operatorname*{Min}_{y \in Y} \operatorname*{Max}_{x \in X} f(x, y) = \operatorname*{Max}_{x \in X} \operatorname*{Min}_{y \in Y} f(x, y).$$

Démonstration. — On applique le théorème 2 aux fonctions $f_1 = f, f_2 = -f$. A tout $\varepsilon > 0$, il existe un $(x_\varepsilon, y_\varepsilon) \in X \times Y$ tel que

$$\operatorname*{Min}_{y \in Y} \operatorname*{Max}_{x \in X} f(x, y) - \varepsilon < f(x_\varepsilon, y_\varepsilon) < \operatorname*{Max}_{x \in X} \operatorname*{Min}_{y \in Y} f(x, y) + \varepsilon.$$

On en conclut que $\operatorname*{Min}_{y} \operatorname*{Max}_{x} f(x, y) \leqq \operatorname*{Max}_{x} \operatorname*{Min}_{y} f(x, y)$ et, par conséquent, l'égalité annoncée.

Il est intéressant d'observer qu'on peut déduire facilement du cas $n = 2$ du théorème 2 le théorème des points fixes de Tychonoff.

Corollaire 2 (A. Tychonoff). — *Soit* V *un espace vectoriel topologique réel ayant la propriété suivante : pour tout point* $x \neq 0$ *de* V, *il existe une forme linéaire continue u sur* V *telle que* $u(x) \neq 0$. *Soit* X *un ensemble convexe compact dans* V. *Pour toute application continue g de* X *dans* X, *il existe un point* $\hat{x} \in X$ *tel que* $g(\hat{x}) = \hat{x}$.

Démonstration. — En raison de la compacité de X, il suffit de montrer que, quel que soit l'ensemble fini $\{u_1, u_2, \ldots, u_n\}$ de formes linéaires continues sur V et $\varepsilon > 0$, il existe un $\hat{y} \in X$ tel que $|u_i(\hat{y} - g(\hat{y}))| \leqq \varepsilon$ $(1 \leqq i \leqq n)$. On définit les fonctions f_1, f_2 sur $X \times X$ par

$$f_1(x, y) = \sum_{i=1}^{n} |u_i(y - g(y))| - \sum_{i=1}^{n} |u_i(x - g(y))|, \qquad f_2(x, y) = -\sum_{i=1}^{n} |u_i(x - y)|.$$

Quel que soit $x \in X$, l'inégalité $f_2(x, y) > -\varepsilon$ est vérifiée par $y = x$. Mais les deux inégalités $f_1(x, y) > \varepsilon$ et $f_2(x, y) > -\varepsilon$ ne peuvent pas être vérifiées simultanément, comme on a toujours $f_1(x, y) + f_2(x, y) \leqq 0$. Le théorème 2 montre qu'il existe un $\hat{y} \in X$ tel que $f_1(x, \hat{y}) \leqq \varepsilon$ pour tous les $x \in X$. En particulier, on a $f_1(g(\hat{y}), \hat{y}) \leqq \varepsilon$, c'est-à-dire $\sum_{i=1}^{n} | u_i(\hat{y} - g(\hat{y})) | \leqq \varepsilon$.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) Ky Fan, *Math. Annalen*, 142, 1961, p. 305-310.

(2) M. Sion, *Pacific J. Math.*, 8, 1958, p. 171-176.

(*Department of Mathematics, Northwestern University, Evanston, Illinois.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Représentation spectrale des fonctions aléatoires stationnaires à valeurs dans un espace de Hilbert.* Note (*) de M. **Raymond Payen**, présentée par M. Paul Lévy.

Soit $\mathcal{L}(H, K)$ l'espace des applications linéaires continues d'un espace de Hilbert dans un autre. Une application $s \to X_s$ d'un groupe G dans $\mathcal{L}(H, K)$ est dite stationnaire si $X_t^* X_s$ ne dépend que de $t^{-1}s$ (X_t^* désignant l'adjoint de X_t). Alors, $X_{ts} = U_t X_s$, où $(U_t)_{t\in G}$ est un groupe de transformations unitaires de K. On en déduit la représentation spectrale de ces fonctions stationnaires, puis des fonctions aléatoires stationnaires à valeurs dans H.

1. Introduction. — Nous nous proposons d'étendre la représentation spectrale des fonctions aléatoires stationnaires du second ordre au cas où les valeurs de ces fonctions sont des vecteurs aléatoires à valeurs dans un espace de Hilbert.

Soient H et K deux espaces de Hilbert, $\mathcal{L}(H, K)$ l'espace des applications linéaires continues de H dans K. Une caractérisation des suites stationnaires d'éléments d'un espace de Hilbert, due à Kolmogorov ([1]), est étendue aux fonctions stationnaires à valeurs dans $\mathcal{L}(H, K)$ que nous définissons au paragraphe 2. L'utilisation du théorème de Stone sur les groupes d'opérateurs unitaires fournit alors la représentation spectrale de ces fonctions stationnaires.

Soient $L^2(\Omega, \mathbf{C})$ l'espace de Hilbert des classes d'équivalence de variables aléatoires de carrés sommables définies sur un espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{F}, \mu)$, $\mathcal{L}^2(\Omega, H)$ l'ensemble des vecteurs aléatoires du second ordre à valeurs dans H (c'est-à-dire l'ensemble des applications faiblement mesurables $\omega \mapsto x(\omega)$ de Ω dans H, telles que l'application $\omega \mapsto \|x(\omega)\|$ soit mesurable et de carré intégrable). L'application suivante (déjà utilisée dans une Note précédente pour résoudre le problème de prévision linéaire)

$$(1) \qquad \begin{cases} \mathcal{L}^2(\Omega, H) \to \mathcal{L}(H, L^2(\Omega, \mathbf{C})), \\ x(\cdot) \qquad \mapsto (a \mapsto \langle a, x(\cdot) \rangle) \end{cases}$$

et la formule de représentation spectrale des fonctions stationnaires à valeurs dans $\mathcal{L}(H, L^2(\Omega, \mathbf{C}))$ fournissent le résultat cherché.

L'utilisation des covariances nous conduit à indiquer quelques résultats complémentaires [une caractérisation des fonctions de covariance et un critère d'existence des limites fortes dans $\mathcal{L}(H, K)$] qui ne sont pas en relation étroite avec la représentation spectrale.

2. Fonctions stationnaires dans $\mathcal{L}(H, K)$.

Définition. — *Une application* $s \mapsto X_s$ *d'un groupe* G *dans* $\mathcal{L}(H, K)$ *est dite stationnaire si* $X_t^* X_s$ *ne dépend que de* $t^{-1}s$ ($X^* \in \mathcal{L}(K, H)$ *désigne l'opérateur adjoint de* X).

Soit $\mathcal{L}(K)$ l'espace des transformations linéaires continues de K.

Proposition 1. — (i) *A toute application stationnaire* $s \mapsto X_s$ *d'un groupe* G *dans* $\mathcal{L}(H, K)$ *correspond un groupe d'opérateurs unitaires* $(U_t)_{t\in G}$ *de* $\mathcal{L}(K)$ *tel que*

$$X_{ts} = U_t X_s$$

pour tout couple t, s d'éléments de G.

(ii) *Si* G *est un groupe topologique et si* $s \mapsto X_s$ *est une application faiblement continue de* G *dans* $\mathcal{L}(H, K)$, *alors le groupe* $(U_t)_{t\in G}$ *est faiblement continu dans* $\mathcal{L}(K)$.

[Soit K′ le sous-espace algébrique de K engendré par la famille $\{X_s a;\, s\in G,\, a\in H\}$. Quels que soient l'élément t de G, la partie finie J de G et la famille $\{a_s,\ s\in G\}$ d'éléments de H, on a

$$\left\| \sum_{s\in J} X_{ts}\, a_s \right\| = \left\| \sum_{s\in J} X_s\, a_s \right\|,$$

ce qui permet de définir sans ambiguïté U_t sur K′ en posant

$$U_t\, y = \sum_{s\in J} X_{ts}\, a_s \qquad \text{si} \quad y = \sum_{s\in J} X_s\, a_s.$$

U_t est une application linéaire isométrique de K′ dans K′, qui se prolonge en une application linéaire isométrique définie sur l'adhérence $\overline{K'}$ de K′. En choisissant convenablement U_t (par exemple en prenant l'identité) sur l'orthogonal de K′, on obtient un groupe d'opérateurs unitaires satisfaisant aux conclusions de la proposition].

Conséquences. — Soient $G = \mathbf{R}$ (groupe additif des réels) et $s \mapsto X_s$ une application stationnaire faiblement continue de $\mathbf{R}$ dans $\mathcal{L}(H, K)$. Le théorème de Stone sur la représentation spectrale des groupes unitaires fournit la relation

$$X_s = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\lambda s}\, dY_\lambda, \tag{2}$$

où

$$Y_\lambda = E_\lambda X_0 \tag{3}$$

en désignant par $(E_\lambda)_{\lambda\in\mathbf{R}}$ la famille spectrale de projecteurs de K associée au groupe unitaire $(U_s)_{s\in\mathbf{R}}$. La famille $(Y_\lambda)_{\lambda\in\mathbf{R}}$ est à accroissements orthogonaux au sens où

$$\lambda_1 \leq \lambda_2 \ \Rightarrow\ Y^*_{\lambda_1}(Y_{\lambda_2} - Y_{\lambda_1}) = 0. \tag{4}$$

En outre,

$$X^*_t X_s = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\lambda(s-t)}\, d(Y^*_\lambda Y_\lambda). \tag{5}$$

3. Fonction aléatoire généralisée du second ordre. — Nous désignons ainsi une application $s \mapsto X_s$ de $\mathbf{R}$ dans $\mathcal{L}(H, L^2(\Omega, \mathbf{C}))$ et

nous appelons fonction de covariance de cette application, la fonction $\Gamma(s, t) = X_t^* X_s$ définie sur $\mathbf{R}\times\mathbf{R}$. La proposition suivante fournit la caractérisation de ces fonctions de covariance :

Proposition 2. — *Pour que l'application* $(s, t) \mapsto \Gamma(s, t)$ *de* $\mathbf{R}\times\mathbf{R}$ *dans* $\mathcal{L}(H)$ *soit la fonction de covariance d'une fonction aléatoire généralisée du second ordre, il faut et il suffit qu'elle soit de type positif, c'est-à-dire qu'elle vérifie l'une des deux conditions équivalentes suivantes :*

(i) $$\sum_{(s,t)\in J\times J} \langle \Gamma(s, t)\, a_s, a_t \rangle \geq 0$$

quelles que soient la partie finie J *de* $\mathbf{R}$ *et la famille* $\{a_s;\ s\in J\}$ *d'éléments de* H.

(ii) $$\sum_{(s,t)\in J\times J} A_t^* \Gamma(s, t)\, A_s \geq 0$$

quelles que soient la partie finie J *de* $\mathbf{R}$ *et la famille* $\{A_s;\ s\in J\}$ *d'éléments de* $\mathcal{L}(H)$.

Le résultat suivant, utile pour les applications, généralise un critère bien connu d'existence de limites en moyenne quadratique pour des variables aléatoires.

Proposition 3. — *Soient* T *un ensemble,* $\mathcal{F}$ *un filtre sur* T, $t \mapsto X_t$ *une application de* T *dans* $\mathcal{L}(H, L^2(\Omega, \mathbf{C}))$.

(i) *Pour que l'application* $t \mapsto X_t$ *converge fortement suivant le filtre* $\mathcal{F}$, *il faut et il suffit que l'application* $(s, t) \mapsto \Gamma(s, t)$ *converge faiblement suivant le filtre* $\mathcal{F}\times\mathcal{F}$.

(ii) *Si* $\lim_{\mathcal{F}} X_t = Y$, *alors*

$$\Gamma(Y, Y) = \lim_{\mathcal{F}\times\mathcal{F}} \Gamma(X_s, X_t).$$

4. Fonction aléatoire du second ordre a valeurs dans H. — C'est une application $s \mapsto x_s$ de $\mathbf{R}$ dans $\mathcal{L}^2(\Omega, H)$. La fonction de covariance est définie par

$$\langle \Gamma(s, t)\, a, b \rangle = E\{\langle a, x_s \rangle \overline{\langle b, x_t \rangle}\}$$

(E désignant l'espérance mathématique), définition équivalente à celle donnée dans le paragraphe 3 pour la fonction $s \mapsto X_s$ qui lui correspond par l'application (1).

Proposition 4. — *Pour que l'application* $(s, t) \mapsto \Gamma(s, t)$ *de* $\mathbf{R}\times\mathbf{R}$ *dans* $\mathcal{L}(H)$ *soit la fonction de covariance d'une fonction aléatoire du second ordre à valeurs dans* H, *il faut et il suffit qu'elle soit de type positif au sens du paragraphe* 3 *et que pour chaque* s, $\Gamma(s, s)$ *soit un opérateur à trace finie.*

5. Fonction aléatoire stationnaire du second ordre a valeurs dans H. — C'est une application $s \mapsto x_s$ de $\mathbf{R}$ dans $\mathcal{L}^2(\Omega, H)$ vérifiant les hypothèses suivantes :

(i) La covariance $\Gamma(s, t)$ ne dépend que de $s - t$;

(ii) Pour chaque $a \in \mathrm{H}$, l'application $s \mapsto \langle a, x_s \rangle$ est continue en moyenne quadratique.

L'application $s \mapsto \mathrm{X}_s$ qui lui est associée par (1) est une fonction stationnaire fortement continue de $\mathbf{R}$ dans $\mathcal{L}(\mathrm{H}, \mathrm{L}^2(\Omega, \mathbf{C}))$. Les formules (2), (4), (5) sont alors valables et fournissent l'extension recherchée de la représentation spectrale.

Désignons par $\hat{\mathrm{F}}$ l'image de $\mathcal{L}^2(\Omega, \mathrm{H})$ dans $\mathcal{L}(\mathrm{H}, \mathrm{L}^2(\Omega, \mathbf{C}))$ par l'application (1). Lorsque la famille $(\mathrm{X}_s)_{s\in\mathbf{R}}$ est contenue dans $\hat{\mathrm{F}}$ (ce qui a lieu dès qu'un élément X_{s_0} appartient à $\hat{\mathrm{F}}$) la famille $(\mathrm{Y}_\lambda)_{\lambda\in\mathbf{R}}$ définie par (3) est également contenue dans $\hat{\mathrm{F}}$. La formule de représentation spectrale (2) a donc une interprétation dans $\mathcal{L}^2(\Omega, \mathrm{H})$.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) KOLMOGOROV, *Bull. Univ. d'État de Moscou*, 2, 1941, p. 1.

(63, *avenue d'Epernay, Reims, Marne*).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Temps d'arrêt d'une fonction aléatoire : propriétés de décomposition.* Note (*) de MM. **Philippe Courrège** et **Pierre Priouret**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Si T est un tel temps d'arrêt, on montre que les événements antérieurs à T sont ceux qui sont saturés pour la relation d'équivalence entre trajectoires déterminée par la coïncidence avant T. On en déduit l'identité de la tribu F_T de ces événements et de celle engendrée par la fonction aléatoire arrêtée à l'instant T. On établit ensuite la décomposition d'une variable aléatoire numérique, et en particulier d'un temps d'arrêt, en ses parties mesurables avant et après T ([1]).

1. Fonctions aléatoires a cimetière. — Soient $(E, \mathcal{B})$ un espace mesurable, $\delta \notin E$ et $\mathcal{B}_\delta$ la tribu sur $E_\delta = E \cup \{\delta\}$ engendrée par $\mathcal{B}$. Une *fonction aléatoire à cimetière à valeurs dans* $(E, \mathcal{B})$ est, par définition, un terme $X = (\Omega, F, \omega_\delta, (X_t)_{t\in R_+})$ où (Ω, F) est un espace mesurable, $(X_t)_{t\in R_+}$ une famille d'applications mesurables de (Ω, F) dans $(E_\delta, \mathcal{B}_\delta)$ telle que, pour tout $\omega \in \Omega$, l'ensemble $\{t \mid t \in R_+ \text{ et } X_t(\omega) = \delta\}$ est un intervalle de la forme $[a, +\infty[$, et ω_δ un point de Ω tel que $X_s(\omega_\delta) = \delta$ pour tout $s \in R_+$ [nous distinguons cette notion de *fonction aléatoire* de celle de *processus stochastique* qui comporte, en plus, la donnée d'une mesure de probabilité sur (Ω, F)].

Pour chaque $t \in [0, +\infty]$, on désigne par F_t^X la plus petite tribu sur Ω rendant mesurables les $X_s (s \leq t)$, et l'on pose $F_t^{X+} = \bigcap_{u>t} F_u^X$. Un *temps d'arrêt de* X est un temps d'arrêt de la famille $(F_t^X)_{t\in R_+} (\{T \leq t\} \in F_t^X$ pour tout $t \in R_+)$, et un *temps d'arrêt au sens large de* X un temps d'arrêt de la famille $(F_t^{X+})_{t\in R_+} (\{T < t\} \in F_t^X$ pour tout $t \in R_+)$.

Si T est un temps d'arrêt de X (resp. un temps d'arrêt au sens large de X) on désigne par F_T^X (resp. F_T^{X+}) la tribu sur Ω définie par

$$A \in F_T^X \iff \forall t \in R_+, \quad A \cap \{T \leq t\} \in F_t^X$$
$$(\text{resp. } A \in F_T^{X+} \iff \forall t \in R_+, A \cap \{T < t\} \in F_t^X).$$

2. Opérateurs de translation et d'arrêt. — Une famille $(\theta_t)_{t\in R_+}$ [resp. $(\alpha_t)_{t\in R_+}$] d'applications de Ω dans Ω telle que, pour tous $\omega \in \Omega$, $t \in R_+$ et $s \in R_+$, $X_s(\theta_t(\omega)) = X_{t+s}(\omega)$ [resp. $X_s(\alpha_t(\omega)) = X_{s\wedge t}(\omega)$] est appelée *famille d'opérateurs de translation* (resp. *d'arrêt*) de X.

On prolonge comme d'ordinaire ces définitions en posant

$$X_\infty(\omega) = \delta, \quad \theta_\infty(\omega) = \omega_\delta \quad \text{et} \quad \alpha_\infty(\omega) = \omega \quad \text{pour tout } \omega \in \Omega.$$

Si H est une application de Ω dans $[0, +\infty]$, on définit comme d'habitude les applications X_H, θ_H, α_H par

$$X_H(\omega) = X_{H(\omega)}(\omega), \quad \theta_H(\omega) = \theta_{H(\omega)}(\omega), \quad \alpha_H(\omega) = \alpha_{H(\omega)}(\omega) \quad (\omega \in \Omega).$$

3. Événements antérieurs a T et équivalence R_T^X. — Soit H une application de Ω dans $[o, +\infty]$; on désigne par R_H^X la relation d'équivalence sur Ω définie par :

$$\omega \sim \omega' (R_H^X) \iff H(\omega) = H(\omega') \quad \text{et} \quad X_s(\omega) = X_s(\omega') \quad \text{pour tout } s \leqq H(\omega).$$

Supposons alors que la fonction aléatoire à cimetière X admette une famille d'opérateurs d'arrêt (α_t) (n° 2), et soit T *un temps d'arrêt de* X (n° 1); on a :

Lemme 1. — *Si* $\omega \in \Omega$ *et* $\omega' \in \Omega$ *sont tels que* $X_s(\omega) = X_s(\omega')$ *pour tout* $s \leqq T(\omega)$, *alors* $T(\omega) = T(\omega')$ *et* $\omega \sim \omega' (R_T^X)$. *En particulier*, $\omega \sim \alpha_T(\omega)\ (R_T^X)$.

Lemme 2. — α_T *est une application mesurable de* (Ω, F_T^X) *dans* (Ω, F_∞^X).

On en déduit :

Théorème 1. — *La tribu* F_T^X *est identique à l'ensemble des événements* $A \in F_\infty^X$ *saturés pour* R_T^X.

4. Cas d'un temps d'arrêt au sens large; équivalence R_T^{X+}. — H étant encore une application de Ω dans $[o, +\infty]$, on désigne par R_T^{X+} la relation d'équivalence sur Ω définie par :

$$\omega \sim \omega' (R_H^{X+}) \iff H(\omega) = H(\omega')$$

et il existe $\varepsilon > o$ tel que

$$X_s(\omega) = X_s(\omega') \quad \text{pour tout} \quad s \leqq H(\omega) + \varepsilon.$$

Avec la même hypothèse sur X qu'au n° 3, si T est un *temps d'arrêt au sens large de* X, on a :

Lemme 1'. — *S'il existe* $\varepsilon > o$ *tel que* $X_s(\omega) = X_s(\omega')$ *pour tout* $s \leqq T(\omega) + \varepsilon$, *alors* $T(\omega) = T(\omega')$.

Théorème 1'. — *La tribu* F_T^{X+} *est identique à l'ensemble des événements* $A \in F_\infty^X$ *saturés pour* R_T^{X+}.

5. Tribu F_T^X et fonction aléatoire arrêtée a l'instant T. — Soient X une fonction aléatoire à cimetière *progressivement mesurable* [pour chaque $t \in R_+$, l'application $(s, \omega) \to X_{s \wedge t}(\omega)$ est $\mathcal{B}_{R_+} \otimes F_t$ mesurable sur $R_+ \times \Omega$] admettant une famille d'opérateurs d'arrêt (α_t) [1] et T un temps d'arrêt de X.

Pour chaque $t \in R_+$, posons $X_t^T = X_{t \wedge T} = X_t \circ \alpha_T$.

$X^T = (\Omega, F, \omega_\delta, (X_t^T)_{t \in R_+})$ est une fonction aléatoire à cimetière : la fonction aléatoire arrêtée à l'instant T déduite de X. On a alors :

Théorème 2. — *Les tribus* F_T^X *et* $F_\infty^{X^T}$ *sur* Ω *sont identiques.*

6. Décomposition de la tribu F_∞^X par rapport a un temps d'arrêt. — Soit X une fonction aléatoire à cimetière *progressivement mesurable* et admettant une famille (α_t) d'opérateurs d'arrêt, et une famille (θ_t) d'opérateurs de translation (n° 2) [2], et soient S et T deux temps d'arrêt de X (n° 1), et $U = T + S \circ \theta_T$.

On a les résultats suivants :

LEMME 3. — *U est un temps d'arrêt de* X.

LEMME 4.— *Pour tout* $\omega \in \Omega$,

$$\alpha_S(\theta_T(\omega)) \sim \theta_T(\alpha_U(\omega)) \ (R_\infty^X).$$

THÉORÈME 3. — *La tribu* F_U^X *est engendrée par les sous-ensembles de* Ω *de la forme* $A \cap \theta_T^{-1}(B)$, *où* $A \in F_T^X$ *et* $B \in F_S^X$.

COROLLAIRE. — *Pour toute application* Φ *de* Ω *dans* $\overline{R} = [-\infty, +\infty]$, F_U^X *mesurable, il existe une application* $\hat{\Phi}$ *de* $\Omega \times \Omega$ *dans* $\overline{R}$ *telle que*

a. $\hat{\Phi}$ *est* $F_T^X \otimes F_S^X$*-mesurable;*

b. $\Phi(\omega) = \hat{\Phi}(\omega, \theta_T(\omega))$ *pour tout* $\omega \in \Omega$*;*

c. $\hat{\Phi}$ *a une valeur constante (arbitraire) sur l'ensemble* C *des* $(\omega, \omega') \in \Omega \times \Omega$ *tels que* $X_T(\omega) \neq X_0(\omega')$.

7. DÉCOMPOSITION D'UN TEMPS D'ARRÊT PAR RAPPORT A UN AUTRE TEMPS D'ARRÊT. — Si X est une fonction aléatoire à cimetière admettant une famille (θ_t) d'opérateurs de translation, nous dirons que X possède la *propriété de raccordement* [relativement à (θ_t)] si, pour tout $t \in R_+$, et tout $(\omega, \omega') \in \Omega \times \Omega$ tels que $X_t(\omega) = X_0(\omega')$, il existe $\omega'' \in \Omega$ tel que

$$\omega'' \sim \omega \ (R_t^X) \quad \text{et} \quad \omega' \sim \theta_t(\omega'') \ (R_\infty^X).$$

Soit alors X une fonction aléatoire à cimetière possédant cette propriété de raccordement en plus de celles requises au n° 6 [2] :

THÉORÈME 4. — *Soient* T *un temps d'arrêt de* X, *et* V *un temps d'arrêt au sens large de* X (n° 1) *tels que* $T \leq V$.

Il existe une application $\overline{V}$ *de* $\Omega \times \Omega$ *dans* $[0, +\infty]$, *et une seule, telle que :*

a. $\overline{V}$ *est* $F_T^X \otimes F_\infty^X$*-mesurable;*

b. $V(\omega) = T(\omega) + \overline{V}(\omega, \theta_T, (\omega))$ *pour tout* $\omega \in \Omega$*;*

c. $\overline{V}(\omega, \omega') = 0$ *si* $X_T(\omega) \neq X_0(\omega')$ *ou si* $T(\omega) = +\infty$;

d. Pour tout $\omega \in \Omega$, *l'application* $\overline{V}(\omega, .) : \omega' \to \overline{V}(\omega, \omega')$ *est un temps d'arrêt au sens large de* X.

COROLLAIRE. — *Soient* Φ *une fonction numérique sur* Ω, F_∞^X*-mesurable, et* $\hat{\Phi}$ *l'application introduite dans le corollaire du théorème* 3 (avec $S \equiv +\infty$). *Alors, pour que* Φ *soit* F_V^{X+}*-mesurable, il faut et il suffit que, pour tout* $\omega \in \Omega$, *la fonction partielle* $\hat{\Phi}(\omega, .)$ *soit* $F_{\overline{V}(\omega,.)}^{X+}$*-mesurable.*

(*) Séance du 23 novembre 1964.

[1] Ces propriétés sont utiles pour établir le théorème de recollement des processus de Markov continus; *voir* P. COURRÈGE et P. PRIOURET, *Comptes rendus*, 259, 1964 (à paraître.

[2] Les fonctions aléatoires canoniques sur les « bons espaces » de trajectoires possèdent ces propriétés).

(Institut Henri Poincaré,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ÉLASTICITÉ. — *Contraction finie d'une sphère élastique isotrope.* Note (*) de M. **Georges Jobert**, présentée par M. Jean Coulomb.

Appliquant la théorie des déformations finies de Murnaghan au cas de déformations voisines d'une déformation finie homogène, Birch [1] a déterminé l'effet d'une pression hydrostatique sur les paramètres élastiques de solides isotropes. Mais, dans le cas de la contraction d'une sphère, il faut, en général, tenir compte aussi d'un « serrage » tangentiel qui s'accompagne de tensions non hydrostatiques.

Soient (r, θ, φ) les coordonnées initiales d'une molécule venue après la déformation en (R, θ, φ). R étant considéré comme fonction de r, les tenseurs métriques dans l'état initial et dans l'état final déformé sont donnés par

$$|g_{ij}| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & r^2 \sin^2\theta \end{vmatrix},$$
$$|G_{ij}| = \begin{vmatrix} R'^2 & 0 & 0 \\ 0 & R^2 & 0 \\ 0 & 0 & R^2 \sin^2\theta \end{vmatrix}$$

et le tenseur des déformations par

$$2\gamma_{ij} = G_{ij} - g_{ij} \quad (^2).$$

Les composantes du tenseur mixte s'en déduisent aussitôt :

$$\gamma_1^1 = g^{11}\gamma_{11} = E = \frac{R'^2 - 1}{2},$$
$$\gamma_2^2 = g^{22}\gamma_{22} = F = \frac{R^2 r^{-2} - 1}{2} = \gamma_3^3.$$

Le milieu étant supposé élastique et isotrope, la densité d'énergie libre par unité de volume du corps non déformé, A, n'est fonction que des invariants de la déformation et de la température, donc en définitive que de cette dernière et de E et F, puisque :

$$K_1 = \gamma_m^m = E + 2F, \qquad K_2 = \frac{\gamma_m^m \gamma_n^n - \gamma_n^m \gamma_m^n}{2} = F(F + 2E), \qquad K_3 = EF^2.$$

Les déterminants métriques étant

$$g = r^4 \sin^2\theta \qquad \text{et} \qquad G = R'^2 R^4 \sin^2\theta,$$

la densité après la déformation est donnée par

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{g}{G}\right)^{\frac{1}{2}} = \rho_0 (1 + 2F)^{-1} (1 + 2E)^{-\frac{1}{2}},$$

ρ_0 étant la densité initiale.

Les composantes du tenseur des tensions sont données par

$$\tau^{ij} = \frac{\rho}{\rho_0}\frac{\partial A}{\partial \gamma_{ij}} \quad \text{et} \quad \tau^i_j = G_{jk}\tau^{ik} = \frac{\rho}{\rho_0}(2\gamma_{jk} + g_{jk})\frac{\partial A}{\partial \gamma_{jk}}.$$

On en déduit

$$\widehat{rr} = \tau^1_1 = \frac{\rho}{\rho_0}(1 + 2E)\frac{\partial A(E, F)}{\partial E},$$

$$\widehat{\theta\theta} = \tau^2_2 = \tau^3_3 = \frac{\rho}{\rho_0}(1 + 2F)\frac{\partial A(E, F)}{2\,\partial F}.$$

La tension moyenne est donc

$$\bar{\tau} = \frac{\rho}{3\rho_0}\left[(1 + 2E)\frac{\partial A}{\partial E} + (1 + 2F)\frac{\partial A}{\partial F}\right].$$

Si l'on admet que la densité n'est fonction que de cette pression moyenne, on voit que l'énergie libre doit contenir un terme de la forme $H(h)$ en posant

$$h = (1 + 2E)(1 + 2F)^2 = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^2.$$

La forme la plus générale de l'énergie libre compatible avec l'hypothèse précédente est

$$A(E, F) = H(h) + N(n),$$

n étant solution de

$$(1 + 2E)\frac{\partial n}{\partial E} + (1 + 2F)\frac{\partial n}{\partial F} = 0,$$

soit

$$n = \frac{1 + 2E}{1 + 2F} \quad \text{par exemple.}$$

Dans le cas d'une déformation homothétique, $R = kr$, $E = F$. Le passage de nos coordonnées lagrangiennes aux coordonnées eulériennes se fait en posant

$$(1 + 2f) = (1 + 2F)^{-1}.$$

Pour un corps initialement sans tension, on retrouve les résultats de Birch si l'on prend :

$$H = a\left(h^{-\frac{1}{3}} - 1\right)^2$$

en négligeant les termes en f d'ordre supérieur au second. a est alors proportionnel au module d'incompressibilité sous pression nulle.

Les tensions peuvent s'écrire :

$$\widehat{rr} = \bar{\tau} + 2\frac{\sigma}{3},$$

$$\widehat{\theta\theta} = \bar{\tau} - \frac{\sigma}{3},$$

$$\bar{\tau} = 2\frac{\rho}{\rho_0}h\frac{\partial H}{\partial h} \quad \text{et} \quad \sigma = 3\frac{\rho}{\rho_0}n\frac{\partial N}{\partial n},$$

σ étant la différence des tensions principales.

Il est difficile, en l'absence de résultats expérimentaux, de choisir, parmi les différentes formes qu'on peut envisager pour N, celle qui est la plus intéressante. Par analogie avec la fonction hydrostatique H, on peut, par exemple, utiliser la fonction

$$N = b\,(n^{\beta} - 1)^2 n^{\alpha}.$$

La tension différentielle σ vaut alors :

$$\sigma = 3b\frac{\rho}{\rho_0}n^{\alpha}(n^{\beta} - 1)\,((\alpha + 2\beta)\,n^{\beta} - \alpha).$$

Considérons, par exemple, une contraction différant extrêmement peu d'une contraction homothétique : $R = kr + u$, u étant considéré comme infiniment petit du premier ordre. On a

$$1 + 2E = k^2 + 2ku', \qquad 1 + 2F = k^2 + \frac{2ku}{r},$$

donc :

$$n = 1 + 2\frac{u' - \dfrac{u}{r}}{k},$$

$$\sigma = 12\,b\,\beta^2\left(u' - \frac{u}{r}\right)k^{-1}.$$

On peut donc poser

$$6\,b\,\beta^2 = \mu,$$

rigidité sous pression nulle.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) F. Birch, *J. Appl. Phys.*, 9, 1938, p. 279-288.

(2) Green et Zerna, *Theoretical Elasticity*, Oxford U. P., 1954.

(*Institut de Physique du Globe, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mouvement turbulent des fluides dans la portion d'entrée des conduites circulaires sous pression.* Note (*) de MM. **Simion Hîncu** et **Florin Ionescu**, transmise par M. Léopold Escande.

1. On a admis les hypothèses suivantes :

a. dans la section d'entrée de la conduite, la vitesse du courant est distribuée uniformément et en aval apparaît et se développe la couche limite, en dehors de laquelle la vitesse reste distribuée uniformément (*fig.* 1);

b. dans toutes les sections de la conduite, la pression se répartit uniformément;

c. le mouvement du fluide dans la couche limite est turbulent.

2. Les équations du mouvement ont la forme suivante :

— l'équation de la quantité du mouvement

$$2\pi\rho\int_0^R u^2 r\,dr - \pi\rho R^2 U_0^2 + 2\pi R\int_0^x \tau\,dx - \pi R^2(p_0 - p) = 0; \qquad (1)$$

— l'équation de la continuité

$$\pi R^2 U_0 = 2\pi\int_0^\delta (R - r)\,u\,dr + \pi(R - \delta)^2 U; \qquad (2)$$

— l'équation de l'énergie

$$\frac{\rho U_0^2}{2} + p_0 = \frac{\rho U^2}{2} + p; \qquad (3)$$

où ρ est la densité du fluide; τ, l'effort unitaire de friction à la paroi; p, la pression dans une section de la conduite; le reste des notations a la signification indiquée sur la figure 1.

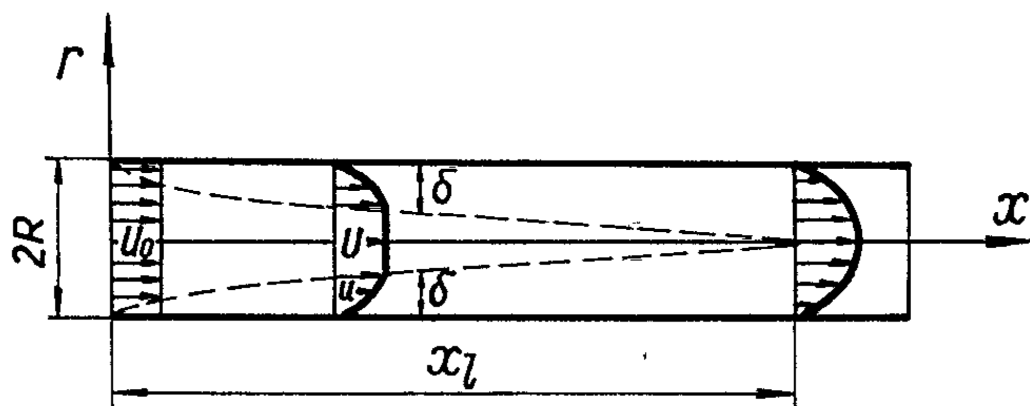


Fig. 1. — Schéma du calcul.

Pour la distribution des vitesses dans la couche limite on admet la relation [(1), (2)] :

$$\frac{u}{U} = \left(\frac{R - r}{\delta}\right) \qquad (4)$$

et pour l'effort unitaire à paroi, la relation [(2), (3)] :

$$\tau = 0{,}138\left(\frac{k}{R} + \frac{123}{\eta R_e}\right)^{\frac{1}{4}} \eta^2 \alpha^{-\frac{1}{4}} \rho \frac{U_0^2}{2} = \lambda_X \rho \frac{U_0^2}{2}, \tag{5}$$

où l'on a introduit les notations

$$\eta = \frac{U}{U_0}, \qquad \alpha = \frac{\delta}{R}, \qquad X = \frac{x}{R}, \qquad R_e = \frac{U_0 R}{\nu},$$

$k = 1{,}46\, k_1$, k_1, la rugosité absolue de la conduite (1); ν, le coefficient de viscosité cinématique du fluide; λ_X, le coefficient de résistance locale dans la section à la distance X.

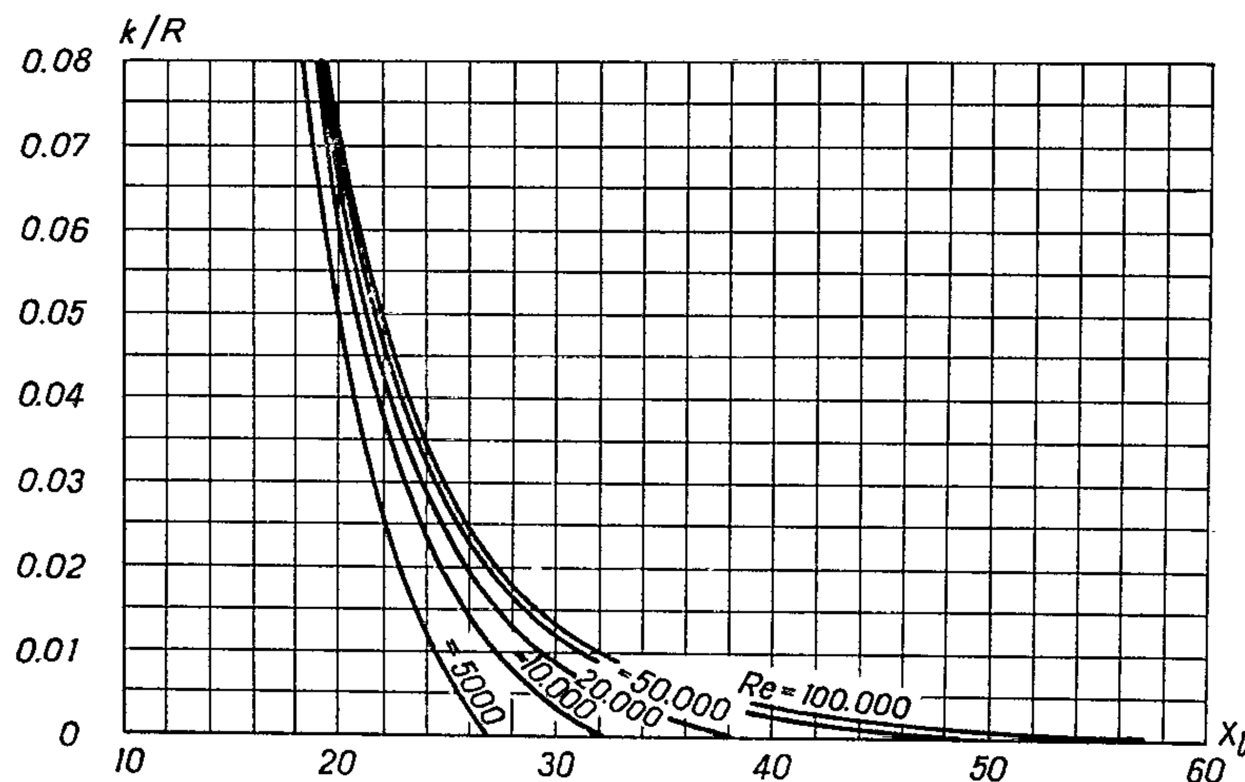


Fig. 2. — Graphique de la fonction $X_l = X_l(k/R, R)$.

En faisant les éliminations correspondantes entre les équations (1) et (5) on a

$$\eta = \frac{1}{\frac{\alpha^2}{15} - \frac{\alpha}{4} + 1} \tag{6}$$

et

$$dX = 12{,}08\,\alpha^{\frac{1}{4}} \frac{\left(\frac{\alpha^3}{10} - \frac{24\,\alpha^2}{45} - \frac{\alpha}{30} + \frac{7}{6}\right)}{\left(\frac{k}{R} + \frac{123}{\eta R_e}\right)^{\frac{1}{4}}} d\alpha. \tag{7}$$

La longueur relative X_l de stabilisation du mouvement est obtenue en intégrant l'équation (7) dans les limites de $\alpha = 0$ et $\alpha = l$.

Le rapport α peut être exprimé par une fonction qui dépend des paramètres k/R et R_e directement et par l'intermédiaire du rapport X/X_l. Les calculs montrent que l'influence directe des paramètres k/R et R_e est très petite (2 % au maximum) et, par conséquent, on peut admettre

$$\alpha = \alpha\left(\frac{X}{X_l}\right). \tag{8}$$

En se servant des relations (3), (5), (6), (7) et (8), on a calculé les coefficients suivants :

— le coefficient de résistance $\bar{\lambda}_X$ défini par l'intégrale

(9) $$\bar{\lambda}_X = \frac{1}{X}\int_0^X \lambda_X \, dX$$

et exprimé sous la forme

(10) $$\frac{\bar{\lambda}_X}{\bar{\lambda}_{X_l}} = F\left(\frac{X}{X_l}\right),$$

où $\bar{\lambda}_{X_l}$ correspond à la valeur de l'intégrale (9) pour $X = X_l$;

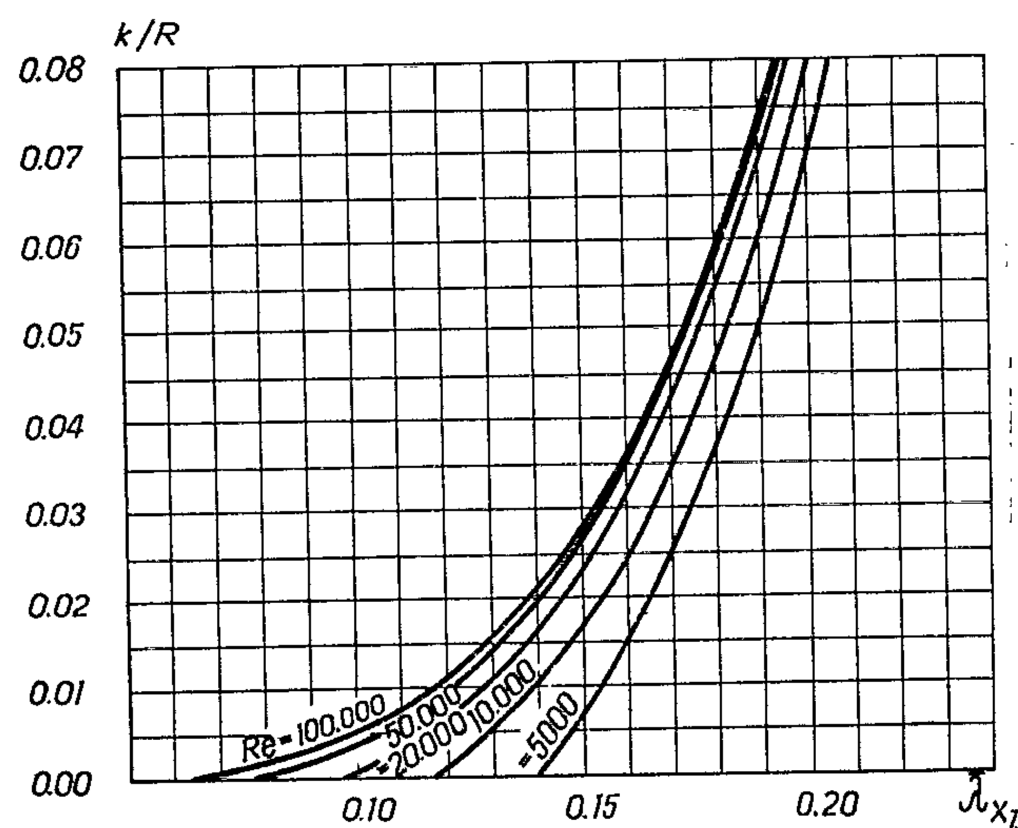


Fig. 3. — Graphique de la fonction $\bar{\lambda}_{X_l} = \bar{\lambda}_{X_l}(k/R, R_e)$.

— le coefficient de réduction de l'énergie totale

(11) $$\zeta = \frac{E_0 - E}{\frac{\pi\rho U_0^3}{2} R^2} = \zeta\left(\frac{X}{X_l}\right),$$

où $E = 2\pi\int_0^R [p + \rho(u^2/2)\, ur\, dr]$ est l'énergie totale du courant dans une section quelconque;

— le coefficient de réduction de la pression statique

(12) $$\xi = \frac{p_0 - p}{\rho\frac{U_0^2}{2}} = \xi\left(\frac{X}{X_l}\right);$$

— le coefficient de Coriolis :

(13) $$\alpha_C = \frac{2\pi\int_0^R \rho\frac{u^2}{2} u\, dr}{\pi\rho\frac{U_0^3}{2} R^2}.$$

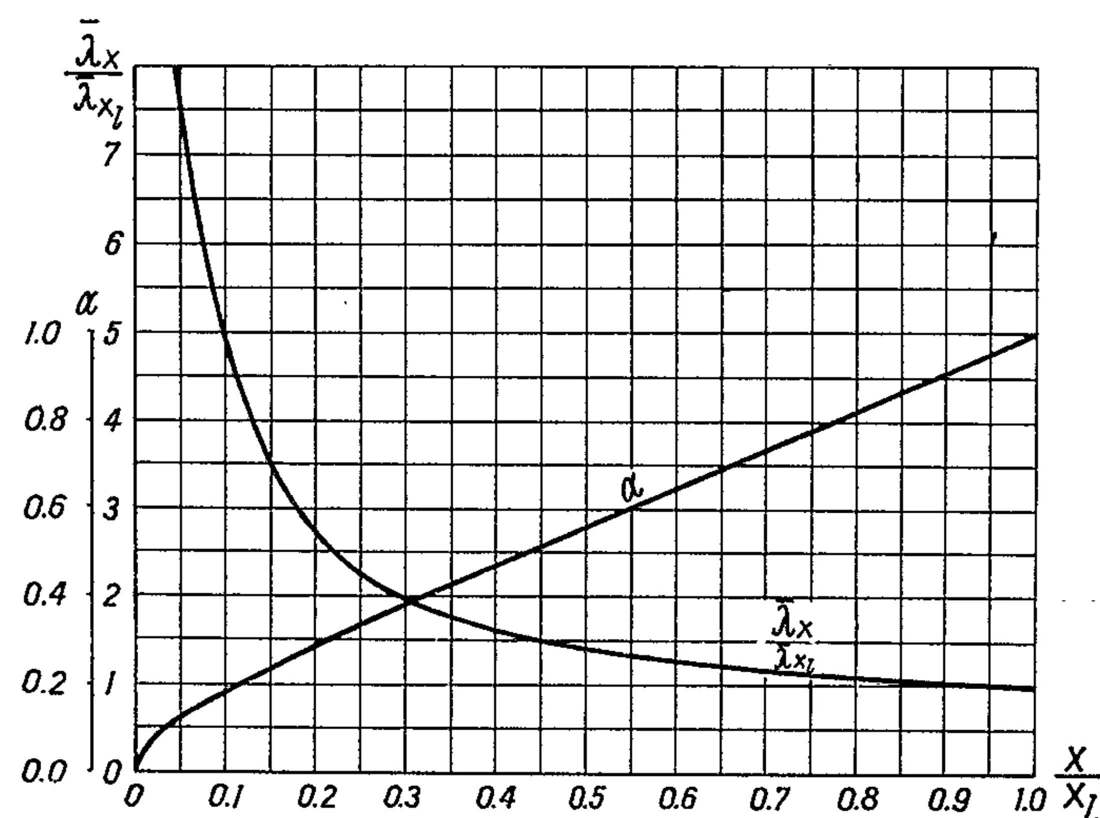


Fig. 4. — Graphique des fonctions α et $\bar{\lambda}_x/\bar{\lambda}_{x_l}$.

3. Les calculs ont été faits à la calculatrice électronique. Les résultats des calculs sont représentés graphiquement sur les figures 2, 3, 4 et 5.

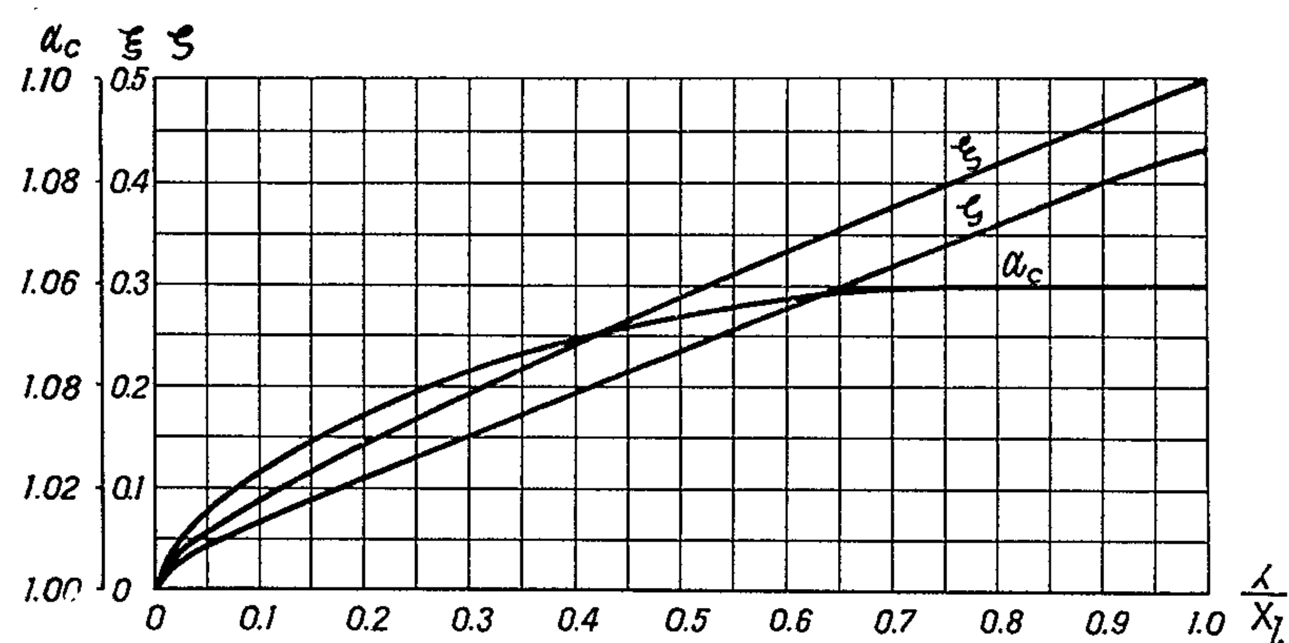


Fig. 5. — Graphique des fonctions ξ, ζ, α_c.

Les graphiques obtenus donnent tous les éléments nécessaires pour établir les dimensions des conduites courtes.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) L. Prandtl, *Führer durch die Strömungslegre*, Dritte Auflage, Göttingen, 1964.

(2) H. Schlichting, *Grenzschicht-Theorie*, Karlsruhe, 1951.

(3) A. D. Altschul, *Pertes de charge dans les conduites* (en russe), Moscou, 1963.

(Institutul de Studii si Cercetari Hidrotehnice, spl. Independentei 294, Bucarest.)

HYDRAULIQUE. — *Détermination des équations du mouvement transitoire dans un réseau comportant deux réservoirs.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Yves Labye**, transmise par M. Léopold Escande.

Hypothèse du calcul. — Les aires $S_A(Z_A)$, $S_B(Z_B)$ des sections des réservoirs par un plan horizontal sont représentées par des fonctions analytiques et ne s'annulent pas dans les intervalles utiles de variations de Z_A et Z_B.

La pression atmosphérique prise comme origine des pressions règne aux surfaces libres des réservoirs A et B et à la surface libre de la bâche de pompage C. Les pertes de charge à l'intérieur des réservoirs sont négligeables, les pertes singulières dues à l'entrée ou à la sortie d'un réservoir sont reportées sur le tronçon immédiatement à l'aval ou à l'amont. Les vitesses aux surfaces libres sont nulles. Il en résulte que les charges le long des surfaces libres s'identifient avec les cotes d'altitude Z_A, Z_B, Z_C. Le débit de la station de pompage S est $Q^* \geqq 0$.

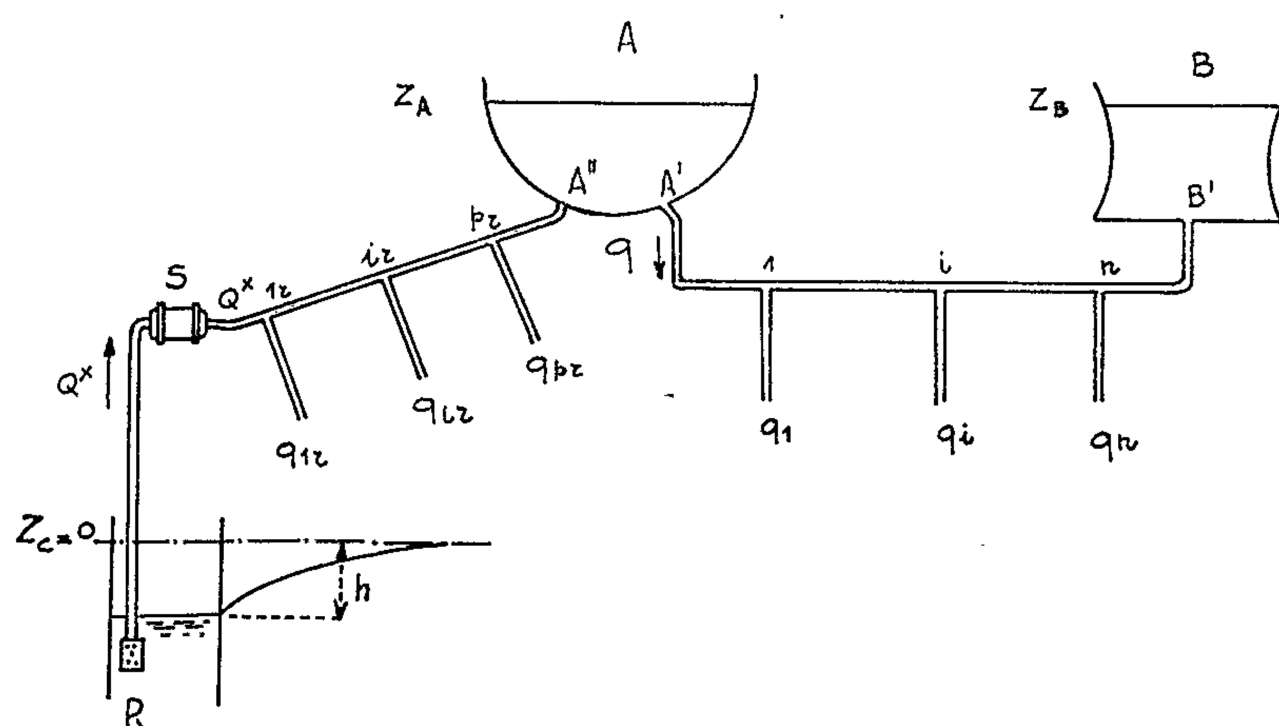


Fig. 1.

La conduite de refoulement RA″ et la conduite de liaison A′B′ sont munies de prises dont les débits $q_1 r$, $q_2 r$, ..., $q_i r$; q_1, q_2, ..., q_i, ..., q_n sont constants pour une prise donnée $Z_C = -h(Q^*)$. Par hypothèse,

$$h(Q^*) \geqq 0, \qquad \frac{dh(Q^*)}{dQ^*} \geqq 0, \qquad h(0) = 0.$$

q étant le débit sortant de A au point A′, le débit sur le tronçon i situé entre deux prises i et $i+1$ sera égal à $q - Q_i$ en posant $Q_k = \sum_{i=1}^{i=k} q_i$. L'indice r désignant la conduite de refoulement RA″, le débit sur le tronçon i, r de cette conduite sera $Q^* - Q_{i,r}$ avec $Q_{k,r} = \sum_{i=1}^{i=k} q_{i,r}$. Le sens de circulation de l'eau sur un tronçon est parfaitement défini par les signes de $q - Q_i$ et $Q^* - Q_{i,r}$ (*fig.* 1).

Nous assimilerons la station de pompage à une pompe P dont la caractéristique est $H(Q^*)$. Lorsque aucune pompe ne fonctionne sur la partie instable de sa caractéristique, $H'(Q^*) \leqq 0$. En effet, pour les j pompes en séries sur une ligne l,

$$H_l(Q^*) = \sum_j H_{j,l}(Q^*) \qquad \text{et} \qquad H'_l(Q^*) \leqq \quad \text{si } H'_{j,l}(Q^*) \leqq 0, \quad \forall j.$$

On a donc $-\infty \leqq Q_l'^* (H) \leqq 0$.

La caractéristique résultante des s pompes l est donnée par

$$Q^*(H) = \sum_{l=1}^{l=s} Q_l^*(H).$$

D'où

$$-\infty \leqq \frac{dQ^*(H)}{dH} \leqq 0$$

et, par suite,

$$H'(Q^*) \leqq 0.$$

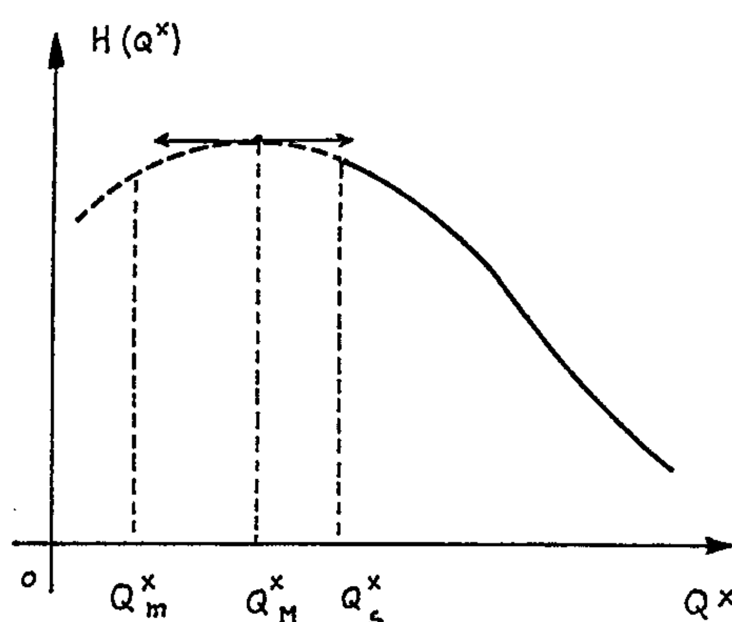


Fig. 2.

Le type de caractéristique de la pompe P est donc donné par la figure 2 où la partie instable est portée en pointillé; Q_s^* peut être éventuellement négatif.

La perte de charge sur un tronçon i portant le débit Q est $J_i(Q)$. On a $J_i'(Q) > 0$ (*fig.* 3).

Au voisinage de l'origine $J_i(Q) = J_i \times Q$, avec

$$J_l^0 = J_l^0 + > 0 \quad \text{si } Q > 0 \qquad \text{et} \qquad J_l^0 = J_l^0 - > 0 \quad \text{si } Q < 0.$$

Pour $|Q|$ assez grand, on a $J_i(Q) = J_i^* \times Q^2$, avec

$$J_l^* = J_l^* - < 0 \quad \text{si } Q < 0 \qquad \text{et} \qquad J_l^* = J_l^* + > 0 \quad \text{si } Q > 0.$$

Il est commode de dire que $J_i(Q)$ est représenté par deux fonctions $J_l^+(Q)$ pour $Q > 0$ et $J_l^-(Q)$ pour $Q < 0$. Si le tronçon i ne porte aucune singularité dissymétrique, on a $|J_l^+(Q)| = |J_l^-(-Q)|$, la discontinuité à l'origine

de J'_i (Q) disparaît et la courbe $J_i(Q)$ est symétrique par rapport à l'origine. Tout ceci est valable pour les fonctions $J_{12}(Q)$ relatives à la conduite de refoulement.

Les variations des niveaux des surfaces libres sont si lentes (quelques dizaines de millimètres par seconde) que l'on considérera que l'on a affaire à des mouvements semi-permanents, ce qui permet d'écrire les relations suivantes qui définissent le mouvement.

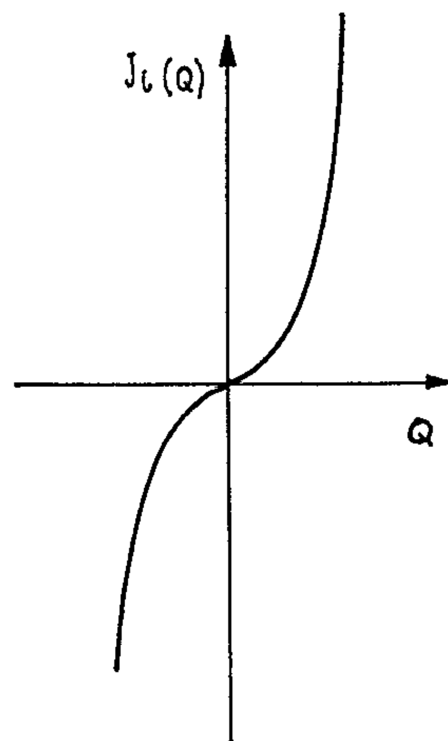


Fig. 3.

Équations du mouvement. — En se basant sur $i = n$, avec les remarques et hypothèses précédentes, on peut écrire :

$$Z_A - Z_B = \sum_{i=0}^{i=n} J_i(q - Q_i), \tag{1}$$

où, pour $Q_k < q < Q_{k+1}$

$$J_i(Q) = J_i^+(Q) \quad \text{si} \quad i \leq k,$$
$$J_i(Q) = J_i^-(Q) \quad \text{si} \quad i > k,$$

soit

$$\frac{d(Z_A - Z_B)}{dq} = \sum_{i=0}^{i=n} J'_i(q - Q_i) > 0, \tag{2}$$

où

$$J'_i(q - Q_i) = [J'_i(Q)] \quad \text{pour} \quad (Q = q - Q_i),$$

$$Z_A(Q^*) = H(Q^*) - h(Q^*) - \sum_{i=0}^{i=p} J_{ir}(Q^* - Q_{i,r}), \tag{3}$$

où pour $Q_{k,r} < Q^* < Q_{k+1,r}$, on a

$$J_{i,r}(Q) = J_{i,r}^+(Q) \quad \text{si } i \leq k, \qquad J_{ir}(Q) = J_{i,r}^-(Q) \quad \text{si } i > k;$$

$$Z'_A(Q^*) = H'(Q^*) - h'(Q^*) - \sum_{i=0}^{i=r} J_{i,r}(Q^* - Q_{i,r}). \tag{4}$$

$Q^\star \geqq Q^\star_M$ entraîne $Z'_A(Q^\star) < 0$ puisque alors $H'(Q^\star) \leqq 0$ et que $h'(Q^\star)$ et $\sum_i J'_{i,r}(Q^\star - Q_{i,r})$ sont positifs quel que soit $Q^\star$. La racine $Q^\star_m$ de $Z'_A(Q^\star)$ est donc inférieure à $Q^\star_s$ et se trouve ainsi sur la partie instable de $H(Q^\star)$ si $Q^\star_s > 0$.

Pour $Q_{kr} < Q^\star < Q_{k+1,r}$, on a

$$Z_A(Q^\star) = Z_{Ak}(Q^\star) = H_k(Q^\star) - h(Q^\star) - \sum_{i=0}^{i=p} J^+_{i,r}(Q^\star), \tag{5}$$

avec

$$H_k(Q^\star) = H(Q^\star) - \sum_{i=0}^{i=p} J_{i,r}(Q^\star - Q_{ir}) + \sum_{i=0}^{i=p} J^+_{i,r}(Q^\star). \tag{6}$$

Tout se passe donc en ce qui concerne Z_A comme s'il n'y avait pas de distribution sur la conduite de refoulement à ceci près que pour chaque intervalle $Q_{kr} < Q^\star < Q_{k+1,r}$ il y a lieu de considérer qu'on a affaire à une pompe de caractéristique $H_k(Q^\star)$ donnée par la formule (6)

$$H_{k+1}(Q^\star) = H_k(Q^\star) + [J^+_{k+1,r}(Q^\star - Q_{k+1,r}) - J^-_{k+1,r}(Q^\star - Q_{k+1,r})] \tag{7}$$

Il est à noter que si pour $Q^\star > Q^\star_s$, $Z'_A(Q^\star)$ ne s'annule pas, une fonction $Z'_{Ak}(Q^\star)$ peut-elle s'annuler pour $Q^\star > Q^\star_s$? Il n'y a pas contradiction ; ceci signifie simplement qu'on a changé de valeur de k avant d'atteindre la racine $Q^\star_{m,k}$ de $Z'_{Ak}(Q^\star)$.

A chaque intervalle $Q_{kr} < Q^\star < Q_{k+1,r}$ est donc attachée une pompe de caractéristique $H_k(Q^\star)$ qui peut définir un mouvement type déterminé par la valeur de $Z''_{Ak}(Q^\star_{m,k})$. Il faut remarquer que Z''_{Ak} peut être positif de même que $H''_k(Q^\star)$ lorsque $Q_{pr} \neq 0$.

On voit qu'il revient au même de considérer qu'on pompe dans une bâche de niveau $Z_C = 0$ en considérant que $h(Q^\star)$ est une perte de charge supplémentaire sur le premier tronçon de la canalisation de refoulement.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(Laboratoire d'Hydraulique de l'Université, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.

HYDRAULIQUE. — *Sur la naissance de la cavitation dans une conduite.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Léopold Escande.

La naissance de la cavitation est étudiée comme problème d'accélération initiale dans un système matériel à liaisons unilatérales; une technique graphique en résulte pour déterminer les régions où la cavitation apparaît.

1. Soit un fluide parfait incompressible, en écoulement laminaire dans une conduite à parois rigides. On suppose légitime l'approximation de l'hydrodynamique unidimensionnelle : la vitesse v du fluide, sa pression p dépendent du temps t et de la seule variable d'espace x, abscisse curviligne le long de la conduite.

Pour abréger le présent exposé on suppose la section S constante; le cas général se ramènerait, par changement de variable et transformation des données, à la même formulation mathématique.

On donne $F(x)$, composante longitudinale de la densité de force extérieure et l'on pose $\int F(x)\,dx = U(x)$ [dans le cas usuel où F provient de la pesanteur, en notant $h(x)$ la cote du point x de la conduite, on a $U(x) = -\rho g h(x)$].

2. Le problème posé est le suivant :

A l'instant o, on donne la *configuration initiale* d'une colonne fluide AB : elle s'étend sans cavitation entre les points $x = a$ et $x = b > a$ de la conduite.

A ce même instant on donne la *répartition initiale des vitesses*, par hypothèse *compatible avec la non-cavitation* (conservation du débit), c'est-à-dire que, pour tout $x \in [a, b]$, on a $v(x, 0) = v_0$ donné.

Les *conditions aux limites* sont, pour fixer les idées, celles-ci : les extrémités A et B de la colonne fluide sont soumises respectivement à des pressions imposées p_a et p_b (on étudierait aussi bien le cas où l'une de ces extrémités est confinée par un « piston » de mouvement imposé).

On demande quelle est la répartition initiale des pressions et celle des accélérations dans la colonne fluide.

3. Si l'on postule *a priori* l'*absence de cavitation* durant un intervalle de temps [o, ε], la solution du problème est immédiate : en vertu de la conservation du débit, l'accélération γ (composante longitudinale) est constante tout le long de la colonne fluide et l'équation de l'hydrodynamique s'intègre en

$$p(x) = U(x) - \rho\gamma x + C,$$

où les constantes γ et C seront fixées par ajustement aux données p_a et p_b.

Si, pour tout $x \in]a, b]$, la pression ainsi calculée est supérieure ou égale à la *pression de vapeur du liquide* — soit ici pour simplifier l'exposé, zéro — l'hypothèse de non-cavitation est retenue et le problème résolu.

Si, au contraire, l'expression précédente prend des valeurs strictement négatives dans une région de la colonne fluide, on doit conclure à la naissance de cavitation. *Mais il est incorrect d'inférer*, comme on le fait souvent, *que la cavitation apparaît exactement sur cette région*; on va voir en effet que l'éventualité de cavitation modifie globalement la prévision des pressions.

4. Considérons la portion de fluide occupant à l'instant o un arc $[x_1, x_2]$ de la conduite. Comme le fluide est incompressible et, à cet instant initial, sans cavitation, le volume de conduite occupé par cette portion de fluide ne peut ultérieurement décroître. La dérivée de ce volume par rapport au temps, à savoir $[v(x_2) - v(x_1)]$ S, est nulle à l'instant o, d'après l'hypothèse faite sur la répartition initiale des vitesses. Donc, la dérivée seconde du volume en question, à savoir $[\gamma(x_2) - \gamma(x_1)]$ S, est non négative, ce qui signifie que $\gamma(x)$ est *une fonction non décroissante de x*. Toute région où $d\gamma/dx > 0$ est une région de cavitation naissante : en cette région on a nécessairement $p = 0$, donc

$$p \frac{d\gamma}{dx} = 0 \qquad \text{pour tout } x \in [a, b]. \tag{1}$$

On va voir que cette condition jointe à

$$p \geqq 0, \qquad \frac{d\gamma}{dx} \geqq 0, \tag{2}$$

à l'équation de l'hydrodynamique

$$\rho\gamma = -\frac{dp}{dx} + \frac{dU}{dx} \tag{3}$$

et aux conditions aux limites, détermine la solution. En prenant comme nouvelle fonction inconnue $W = U - p$, les conditions (1), (2), (3) se transforment en

$$\frac{d^2W}{dx^2} \geqq 0, \tag{4}$$

$$W \leqq U, \tag{5}$$

$$(U - W) \frac{d^2W}{dx^2} = 0, \tag{6}$$

avec les conditions aux limites

$$W(a) = U(a) - p_a, \qquad W(b) = U(b) - p_b. \tag{7}$$

La résolution graphique est évidente : on trace la courbe représentative de la fonction donnée $U(x)$. D'après (6), la courbe de la fonction inconnue $W(x)$ est rectiligne partout où elle diffère de la précédente; elle est partout en dessous d'après (5), *convexe* d'après (4) et ses extrémités α et β sont fixées par (7).

Si, p_a et p_b étant assez grands, le segment de droite $\alpha\beta$ est partout en dessous de la courbe $U(x)$, ce segment fournit la solution, laquelle correspond au calcul du paragraphe 3 : il n'apparaît pas alors de cavitation.

Si, par contre, le segment $\alpha\beta$ coupe la courbe $U(x)$, la courbe $W(x)$ affecte la forme d'un fil qui serait tendu entre les points α et β en épousant par en dessous la courbe $U(x)$; elle est donc constituée par des arcs de la courbe $U(x)$ et par des portions de tangentes faciles à tracer avec précision. Partout où les deux courbes sont distinctes il n'y a pas naissance de cavitation. *On voit que les régions de cavitation naissante sont strictement plus petites que celles où, le segment* $\alpha\beta$ *passant en dessus de la courbe* $U(x)$, *le calcul du paragraphe* 3 *aurait fourni une pression négative.*

5. Pour prévenir toute utilisation abusive de la présente théorie, insistons sur les hypothèses faites. D'abord, on néglige viscosité et turbulence : ce sera assez souvent légitime; au moins, en particulier, si l'état initial est le repos ($v_0 = 0$). D'autre part, dans le cadre de l'hydrodynamique unidimensionnelle où nous nous sommes placé, nous n'avons pas cherché à préciser si la cavitation naissante était *diffuse dans la masse fluide* (développement de bulles) ou si elle consistait en un *décollement de la paroi*; dans ce dernier cas, l'étirement longitudinal du fluide ($d\gamma/dx > 0$) résulte d'un rétrécissement de la veine. Dans un cas comme dans l'autre, il semble *a priori* que la *tension superficielle* sur les interfaces liquide-vapeur ou liquide-paroi doive jouer un rôle, de même que la statistique des germes de vaporisation. Ces éléments ne peuvent être négligeables que pour des phénomènes d'assez grande échelle. On se heurte alors à une autre sorte de limitation : pour l'étude des phénomènes transitoires se déroulant dans les grandes conduites des installations hydroélectriques on ne peut généralement négliger ni la compressibilité de l'eau, ni l'élasticité des parois [1]. Des méthodes plus élaborées sont alors nécessaires; notons que la technique graphique d'*enveloppe convexe*, ici employée, n'est qu'un cas particulier de *méthode variationnelle* : comme nous l'avons précédemment montré [2], les problèmes de *liaisons unilatérales*, dont nous venons ici de traiter un exemple, sont dominés par un « principe de Gauss généralisé » ou *principe de moindre accélération* ainsi que par le principe dual [3], que nous appelons *principe de moindre réaction.*

(*) Séance du 23 novembre 1964.

[1] *Voir* L. Escande, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 133; 244, 1957, p. 2665 et 245, 1957, p. 5; ainsi que L. Escande, *Arrêt instantané du débit d'une conduite forcée avec cavitations* (*Proc. of I. A. H. R.*, Symposium, Sendai, Japon, 1962, p. 113-124).

[2] J.-J. Moreau, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 238 et 256, 1963, p. 871. L'introduction des mêmes idées dans le problème de la naissance de la cavitation en trois dimensions a fait l'objet d'une communication de l'auteur au *Congrès international des Mathématiciens*, Stockholm, 1962.

[3] Pour la théorie mathématique précise de cette dualité, *voir* J.-J. Moreau, *Applications « prox »*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaire de Mathématiques, 1936 (multigraphié 20 pages) ainsi que J.-J. Moreau, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2897.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur la stabilité d'un système échantillonné particulier à quantification de cadence des impulsions.* Note (*) de MM. **Yves Sevely** et **Pierre Vidal**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs étudient la stabilité d'une chaîne de régulation non linéaire échantillonnée dans laquelle le signal d'erreur détermine, après quantification, le nombre d'impulsions, de largeur et d'amplitude données à l'intérieur d'une période d'échantillonnage constante. L'étude de ce système, dérivé du dispositif à modulation de largeur des impulsions est basée sur les résultats déjà obtenus pour ce dernier type de régulation (1).

1. Stabilité d'une chaine de régulation a modulation de cadence des impulsions et a partie continue du premier ordre. — Le schéma bloc représentant la chaîne de régulation est représenté sur la figure 1.

Le modulateur produit un nombre entier m de créneaux de largeur γ et de hauteur A constantes, proportionnel à l'erreur ε quantifiée

$$m_n = \frac{k}{\gamma} |\varepsilon_n|,$$

n représente l'ordre de la séquence d'échantillonnage.

Lorsque l'erreur ε devient telle que $|\varepsilon| > \varepsilon_0$ avec $\varepsilon_0 = T_e/k$ (T_e, période d'échantillonnage) le système se sature, $m_n = m_0$ avec $T_e = m_0 \gamma$, en supposant que γ est un sous-multiple de T_e.

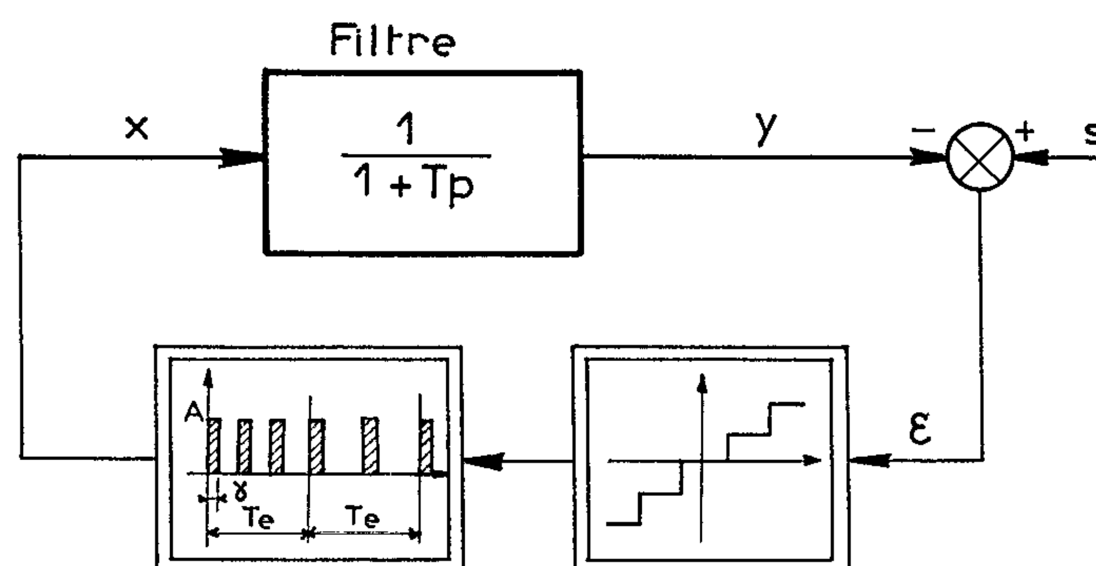


Fig. 1.

Posons

$$D = e^{-\frac{T_e}{T}} \qquad \text{et} \qquad \tau_n = \frac{T_e}{m_n}.$$

La supposition $s = 0$ ne modifie en rien les conditions de stabilité. L'équation aux différences finies du système non saturé s'écrit :

$$(1) \qquad \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \left[D - \frac{A}{|\varepsilon_n|} \left(e^{\frac{\gamma}{T}} - 1 \right) e^{-\frac{\tau_n}{T}} \frac{\left(e^{-\frac{T_e}{T}} - 1 \right)}{e^{-\frac{\tau_n}{T}} - 1} \right] = 0.$$

En régime saturé ($T_e = m_0 \gamma$), l'équation (1) se transforme en :

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \left[D - \frac{A(1-D)}{|\varepsilon_n|} \right] = 0. \tag{2}$$

Si nous ne nous intéressons qu'à la solution des équations (1) et (2) correspondant au système physique, nous pouvons appliquer la condition suffisante de stabilité asymptotique présentée antérieurement (2).

Nous nous bornerons à l'étude du cas $\varepsilon > 0$, les conditions étant identiques si $\varepsilon < 0$.

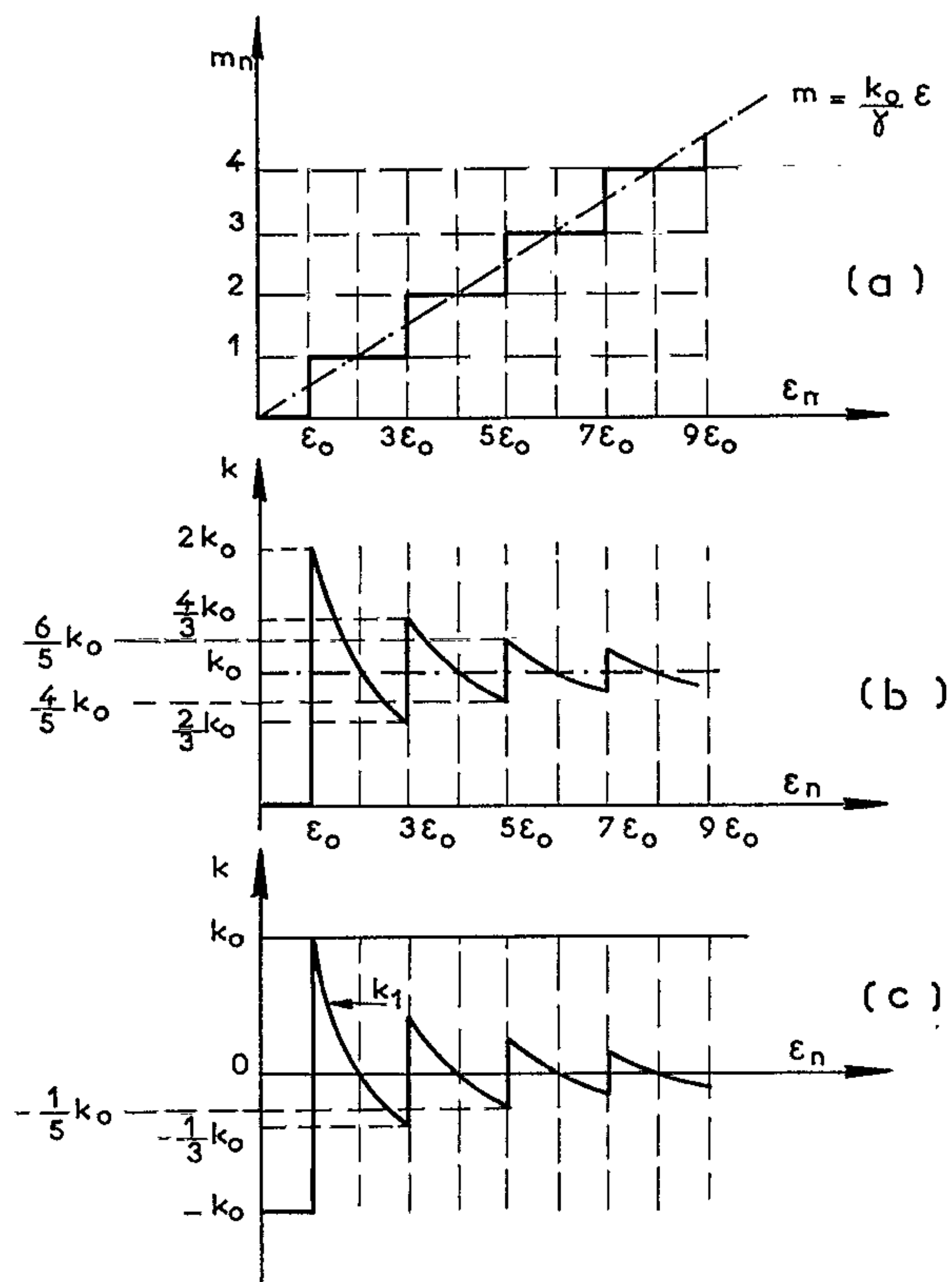


Fig. 2.

Les conditions suffisantes de stabilité asymptotique déduites des équations (1) et (2) s'expriment respectivement à l'aide des équations (3) et (4)

$$m_n < \frac{T_e}{T \log \frac{(1+B)}{\varepsilon_n}}, \qquad B = A \frac{1-D}{1+D}\left[e^{\frac{\gamma}{T}} - 1\right], \tag{3}$$

$$m_n = m_0, \qquad \varepsilon > A \frac{1-D}{1+D}. \tag{4}$$

1.1. *Quantifieur idéal.* — Définissons par k_0/γ le gain de la chaîne s'il n'y avait pas de quantifieur. La caractéristique non linéaire du quantifieur est représentée sur la figure 2 *a*.

Nous pouvons écrire

$$m_n = \frac{k}{\gamma} |\varepsilon_n| = \frac{k_0}{\gamma} |\varepsilon_n| + \frac{k_1}{\gamma} |\varepsilon_n|$$

k_1 est un gain non linéaire fonction de ε_n ainsi que nous l'avons représenté sur la figure 2 *c*.

Les relations (3) et (4) avec les notations ci-dessus deviennent

(5) $$k_0 < \frac{T_e \gamma}{T \varepsilon \log \frac{(1+B)}{\varepsilon}} - k_1,$$

(6) $$k > \frac{T_e}{A} \frac{1+D}{1-D}.$$

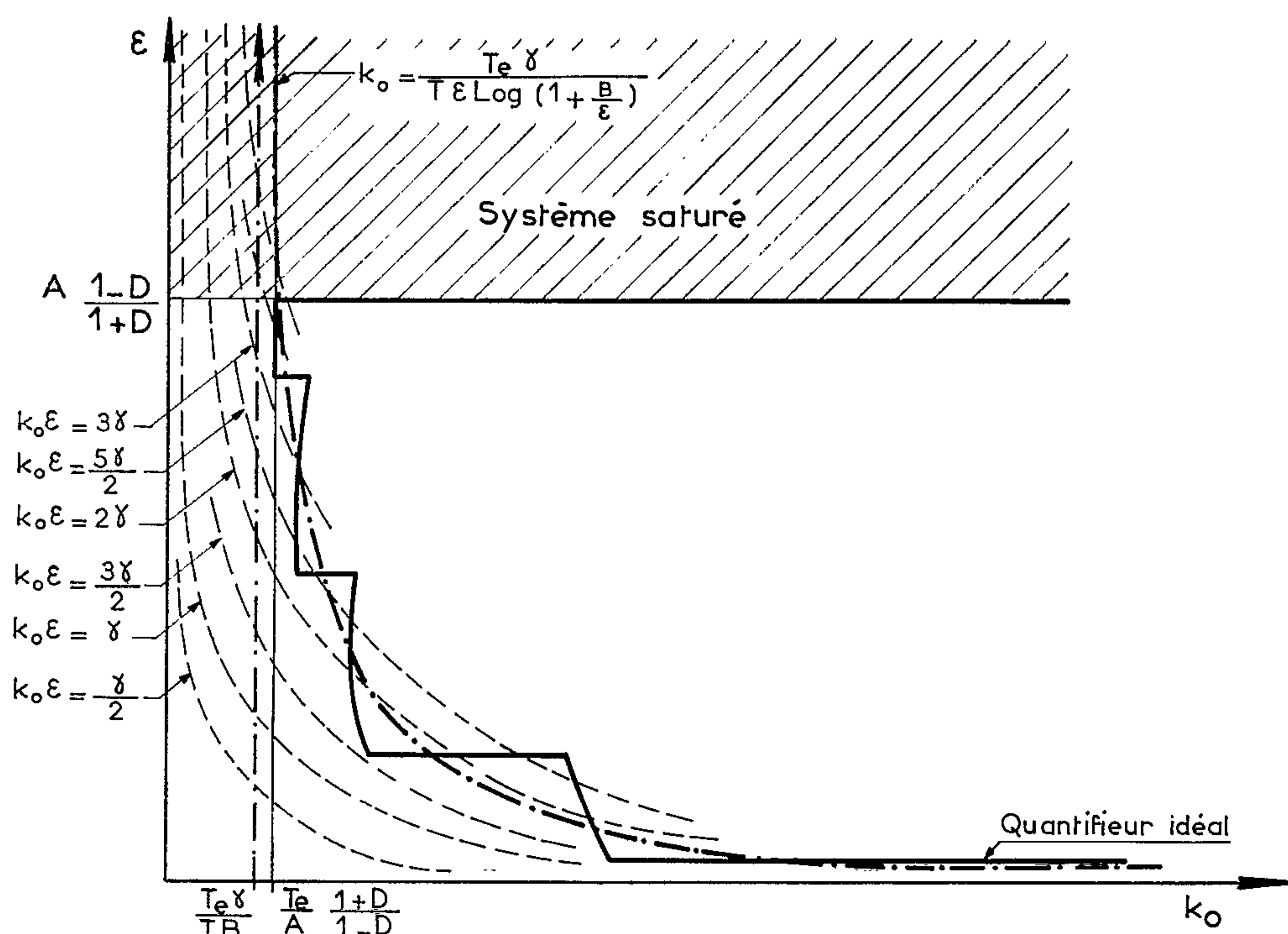


Fig. 3.

Nous en déduisons le domaine de stabilité globale asymptotique dans le plan (ε, k_0) (*fig.* 3).

Le gain k_0 étant fixé, l'écart maximal ε compatible avec la stabilité asymptotique du système est déterminé.

1.2. *Quantifieur avec seuil de valeur* $\varepsilon_0 = \gamma/2k_0$ *ou* $\varepsilon_0 = \gamma/k_0$. — L'étude correspondante a été faite; nous ne la reproduisons pas ici pour ne pas alourdir l'exposé et les figures.

Un calcul supplémentaire montrerait l'équivalence approximative, quant à la stabilité, de ce type de régulation par rapport à celui par modulation de largeur des impulsions.

2. STABILITÉ D'UNE CHAINE DE RÉGULATION A MODULATION DE CADENCE DES IMPULSIONS ET A PARTIE CONTINUE DU DEUXIÈME ORDRE. — La seule différence avec le schéma bloc de la figure 1 réside en l'accroissement d'une unité de l'organe linéaire.

La partie continue étant constituée d'un filtre RLC, en première approximation, si $T_e^2 < 2LC$, les équations (1) et (2) s'écrivent :

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n\left[1 - \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{kA\gamma}{4L^2C^2}\left(2LC - \frac{T_e^2}{m_n^2} - \gamma^2 + \frac{2\gamma^2 T_e}{k|\varepsilon|}\right) \times \left(1 - \frac{T_e^2}{12LC}\left(2 - \frac{3}{m_n} + \frac{1}{m_n^2}\right)\right)\right] = 0, \tag{7}$$

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n\left[-1 + \frac{T_e^2}{2LC} - \frac{AT_e^2}{2LC|\varepsilon_n|}\right] = 0. \tag{8}$$

En pratique, en régime de fonctionnement dynamique, c'est l'équation (8) qui est à considérer (système saturé).

Dans ce cas, la condition de stabilité pour tout quantifieur (idéal ou avec seuil) devient :

$$k < \frac{T_e}{A}. \tag{9}$$

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Y. SEVELY et P. VIDAL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3185.

(*Laboratoire de Génie Électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une condition de stabilité d'un mouvement stationnaire non linéaire non dissipatif.* Note (*) de M. **Michel Cotsaftis**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On propose, dans cette Note, un critère de stabilité au moins nécessaire pour un mouvement stationnaire non linéaire non dissipatif dérivant d'un Lagrangien par un principe variationnel, qui étend des résultats précédents établis dans le cas linéaire ([1]).

Soit

$$\text{(E)} \qquad \Pi(X) = -\frac{\delta \mathcal{L}(X)}{\delta X} = 0$$

une équation sur un champ $X = X(x, t)$, déduite par principe variationnel sur X d'un lagrangien $L = L(X, X_\mu \ldots)$ où $X_\mu = \partial_\mu X$, avec $\partial_0 \equiv \partial/\partial t$, $\partial_i \equiv \partial/\partial x_i$, et possédant une solution stationnaire $X_0 = X_0(x)$ dont nous cherchons les conditions de sa stabilité. Posons $X = X_0 + \xi(\vec{x}, t)$, $\xi(\vec{x}, t)$ la perturbation du champ X_0, portons dans (E) il vient l'équation

$$\text{(1)} \qquad \mathcal{H}(\xi) = 0,$$

à coefficients constants en t obtenue par développement de (E) et qui dérive du Lagrangien perturbé : $\mathcal{L}(\xi) = L(X_0 + \xi)$ par principe variationnel sur ξ. Au lieu de nous limiter à l'approximation linéaire, nous conserverons tous les termes de $\mathcal{L}(\xi)$.

On prendra, sauf cas dégénérés particuliers que nous écartons, pour solution stable ξ de l'équation $\mathcal{H}(\xi) = 0$ une fonction périodique en t, de période ω réelle à déterminer. Soit $\mathcal{S}$ l'espace des fonctions stables de $\mathcal{H}(\xi) = 0$, défini comme l'espace des fonctions $\xi(X, t)$ de carré moyennable en t (admettant la norme de P. P.) pour tout $x \in V$, volume d'espace dans lequel est défini le champ X_0, et de carré sommable en x pour tout $t \in R_1$ (admettant la norme de $\mathcal{L}^2$), c'est-à-dire : $\mathcal{S} \equiv (\mathcal{L}^2, \text{P. P.})$. Remarquons que le fait d'écrire $\xi(x, t) \in \mathcal{L}^2$ quel que soit $t \in R_1$ impose des restrictions sur l'opérateur $\mathcal{H}$; d'une autre manière, le principe variationnel sur $\mathcal{L}(\xi)$ défini sur $\mathcal{S}$ doit donner des solutions fournissant l'extremum appartenant à $\mathcal{S}$. En supposant que ce soit le cas, la solution $\xi(x, t)$ de (1) $\in \mathcal{S}$ s'écrit :

$$\xi(\vec{x}, t) = \sum_j e^{i\omega j t} \eta_j(\vec{x}),$$

ω étant une période à déterminer et $\eta = (\bar{\bar{\eta}}_j)$ un vecteur $\in \mathcal{L}^2$. Reportant dans (1), il vient, $\mathcal{H}(\omega, \eta_n) = 0$. Plus précisément, désignant par α les

paramètres dont dépend cette équation, nous écrirons

(E′) $$\mathcal{H}(\omega, \alpha, \eta) = 0.$$

Quand ω parcourt R_1, cette équation a, pour chaque valeur de α, un ensemble $\{\omega_n\}$ de valeurs pour lesquelles il existe un ensemble correspondant $\{\eta_n(\vec{x})\}$ de solutions à (E′). Considérons alors les α_0 particuliers tels que, pour α voisin de α_0, deux quelconques ω_p et ω_q de l'ensemble $\{\omega_n\}$ se confondent en ω_0 quand $\alpha = \alpha_0$. Il y a alors une solution double en ω, et elle correspond à une limite de stabilité.

Considérons en effet l'équation associée à (E′) : $\mathcal{H}(\omega, \alpha, \eta) = \tilde{\Lambda}(\omega, \alpha, N)\eta$ en introduisant la fonctionnelle $\tilde{\Lambda}(\omega, \alpha, N)$ que nous avons précédemment appelée la fonctionnelle « intermédiaire » ([2]), que nous résoudrons pour chaque $N \in R_1^+$, avec $\|\eta\|_{\mathcal{L}_2} = (\eta, \eta) = N$, c'est-à-dire que cette équation est obtenue par principe variationnel de la quantité $\Lambda = (\mathcal{L}(\omega, \alpha, \eta))/(\eta, \eta)$ sur $\eta \in \mathcal{L}^2$ en fixant $(\eta, \eta) = N$, pour chaque $N \in R_1^+$ et nous avons :

$$\tilde{\Lambda}(\omega, \alpha, N) = \operatorname*{Extr}_{\eta \in \mathcal{L}^2}\{\Lambda\}.$$

Quand $\eta = \eta_n(\vec{x})$, $(\eta_n, \eta_n) = N$, $\tilde{\Lambda} = \tilde{\Lambda}(\omega_n, \alpha, N) = 0$ et inversement quand $\tilde{\Lambda}(\omega_n, \alpha, N) = 0$, $\mathcal{H}(\omega_n, \alpha, \eta_n) = 0$. Pour α voisin de α_0, nous avons deux ω_p et ω_q tels que $\tilde{\Lambda}(\omega_p, \alpha, N) = \tilde{\Lambda}(\omega_q, \alpha, N) = 0$. Si maintenant $\tilde{\Lambda}(\omega, \alpha, N)$ est simplement connexe dans un intervalle contenant ω_0, quand $\alpha = \alpha_0$, on a les deux équations :

$$\tilde{\Lambda}(\omega_0, \alpha_0, N) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial\tilde{\Lambda}}{\partial\omega_0}(\omega_0, \alpha_0, N) = 0,$$

pour cet $N \in R_1^+$, équations qui caractérisent ces points particuliers, et justifient la dénomination de solution double pour ω_0. C'est une limite de stabilité pour le système : on voit en effet que par le truchement de la fonctionnelle intermédiaire $\tilde{\Lambda}$ la recherche des ω solutions de l'équation (E) est ramenée à l'intersection des divers feuillets de $\tilde{\Lambda}$ avec le plan $\tilde{\Lambda} = 0$, et c'est lorsqu'un extrémum de $\tilde{\Lambda}(\omega, \alpha, N)$ en ω franchit le plan $\tilde{\Lambda} = 0$ qu'apparaissent (ou disparaissent) deux solutions stables de l'équation (E), deux ω, ω_p et ω_q, devenant réels (ou complexes).

Les conditions nécessaires de stabilité s'obtiennent donc en écrivant que la section des divers feuillets de $\tilde{\Lambda}$ par $\tilde{\Lambda} = 0$ est *réelle*, c'est-à-dire que les extrémums simples de $\tilde{\Lambda}$ sont placés d'une certaine manière de part et d'autre du plan $\tilde{\Lambda} = 0$. Or ω_0 est justement un extrémum simple de $\tilde{\Lambda}$. En un tel point :

$$\lambda(\alpha, N) = \operatorname*{Extr}_{\omega \in R_1}\{\tilde{\Lambda}(\omega, \alpha, N)\} = \operatorname*{Extr}_{\omega \in R_1}\left\{\operatorname*{Extr}_{\eta \in \mathcal{L}^2}\{\Lambda\}\right\},$$

ce que nous pouvons encore écrire :

$$\lambda(\alpha, N) = \underset{\xi \in \mathcal{S}}{\text{Extr}} \left\{ \frac{\langle \mathcal{L}(\xi) \rangle}{\langle \xi, \xi \rangle} \right\} \qquad (2)$$

en rassemblant les deux extrémalisations, avec $\langle \xi, \xi \rangle = N$, $N \in R_1^+$, $\langle \xi, \xi \rangle$ étant la norme de $\mathcal{S}$, soit :

$$\langle \xi, \xi \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (\xi\, \xi_1)\, dt.$$

Il vient immédiatement les conditions :

$$\underline{\text{signe}\, \lambda(\alpha, N) = - \,\text{signe}\, \frac{\partial^2 \tilde{\Lambda}}{\partial \omega^2}(\omega, \alpha, N) \Big|_{\Lambda = \lambda}} \qquad (C)$$

en tous les points $\Lambda = \lambda$ définis par (2) et nous appellerons encore l'ensemble $\mathcal{S}_{\mathcal{H}}$ des λ ainsi définis le spectre de l'opérateur $\mathcal{H}$ dans l'espace $\mathcal{S}$. Ces conditions (C) sont formellement identiques au cas linéaire ([1]) et l'on peut, à N fixé, reprendre les résultats de ([1]) et ([2]).

Le fait nouveau par rapport au cas linéaire est la dépendance en N des quantités précédemment définies, qu'on peut interpréter physiquement comme le carré de l'amplitude de la perturbation. On trouvera donc des solutions $\omega_n = \omega_n(\alpha, N)$ dépendant de celle-ci, ce qui est bien connu. Seul le cas linéaire en est indépendant, d'où sa simplicité. D'autre part, il apparaît maintenant des possibilités de branchement d'un type nouveau lié à la dépendance en N, car en général, dim $\{\tilde{\Lambda}_r\}$ est une fonction de N, et qui se produisent aux points où $\partial\tilde{\Lambda}/\partial N$ est infini.

On ne peut pas déduire directement que les conditions (C) sont également suffisantes, contrairement au cas linéaire, où la constante de dim $\{\tilde{\Lambda}_r\}$ en N et le fait qu'il existe une loi de composition vectorielle permettent d'affirmer que lorsque l'ensemble $\{\xi_r\} \in \mathcal{S}$, toute solution de (E′) appartient également à $\mathcal{S}$.

Ces résultats s'étendent sans difficultés aux cas où (1) est à coefficients périodiques ou même presque périodiques, les solutions stables étant encore $\in \mathcal{S}$ ([3]) ([5]).

Signalons que le développement de $\tilde{\Lambda}$ à N fixé au voisinage de α_0, ω_0 à l'ordre le plus bas donne l'équation

$$\Delta\alpha \frac{\partial \lambda_r}{\partial \alpha_0} + \frac{(\Delta\omega)^2}{2} \frac{\partial^2 \tilde{\Lambda}_r}{\partial \omega_0^2} = 0,$$

d'où les conditions

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Lambda}_r}{\partial \omega_0^2} \frac{\partial \lambda_r}{\partial \alpha_0} \Delta_\alpha > 0$$

qui généralisent ([4]). Ceci est simplement l'expression « locale » des conditions (C).

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) M. COTSAFTIS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 833.

(2) M. COTSAFTIS, *Stabilité du Mouvement. Rapport interne*, Euratom-C. E. A.-F. C., n° 241, 1963.

(3) N. MINORSKY, *Non linear Oscillations*, Van Nostrand, 1962.

(4) G. LAVAL, R. PELLAT, M. COTSAFTIS et M. TROCHERIS, *Marginal stability condition for stationnary non dissipative motions* (*Nuclear Fusion*, 4, 1964, p. 25).

(5) M. COTSAFTIS, *Essai sur la stabilité du mouvement* (*Thèse*) (à paraître).

(*Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine-et-Oise.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'indépendance de la valeur de l'avance du périhélie de Mercure par rapport au choix des coordonnées.* Note (*) de

M. **Toch-Kham-Doeun**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On démontre que, contrairement à la conclusion récente de M. Rao, la valeur de l'avance du périhélie de Mercure est indépendante des coordonnées utilisées.

Nous nous proposons de montrer que, contrairement à la conclusion récente de M. Rao [1], la valeur de l'avance du périhélie de Mercure calculée à partir des équations du mouvement obtenues par la méthode des singularités est indépendante des coordonnées utilisées [2].

1. On sait que la méthode des singularités d'Einstein-Infeld-Hoffmann utilise l'hypothèse suivante sur l'ordre de grandeur du tenseur $\gamma_{\mu\nu}$ ($\gamma_{\mu\nu}$ étant attaché au tenseur métrique $g_{\mu\nu}$ par

$$\gamma_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\eta_{\mu\nu}\eta^{\rho\sigma}h_{\rho\sigma};$$

$$h_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} - \eta_{\mu\nu}; \quad \eta_{\alpha 0} = \delta_{\alpha 0}, \quad \eta_{\mu\nu} = -\delta_{\mu\nu};$$

$\mu, \nu = 0, 1, 2, 3;\ i, j = 1, 2, 3$) :

$$(1.1)\qquad \begin{cases} \gamma_{00} \simeq o(\lambda^2), \\ \gamma_{0i} \simeq o(\lambda^3), \\ \gamma_{ij} \simeq o(\lambda^4), \end{cases}$$

où $\lambda = 1/c$, c = vitesse de la lumière dans le vide.

Cette hypothèse suppose que les changements de coordonnées permis sont ceux qui respectent l'ordre de grandeur (1.1) de $\gamma_{\mu\nu}$. Elle est suggérée par le fait que les composantes du tenseur matériel $T_{\mu\nu}$ sont

$$T_{00} \simeq o(\lambda^2); \qquad T_{0i} \simeq o(\lambda^3); \qquad T_{ij} \simeq o(\lambda^4).$$

Cependant, il est aisé de voir que l'ordre de grandeur précédent de $T_{\mu\nu}$ n'implique pas nécessairement l'ordre de grandeur (1.1) pour $\gamma_{\mu\nu}$. On peut donc envisager des changements de coordonnées qui ne respectent pas (1.1).

2. Rao s'est proposé d'établir qu'une telle possibilité entraîne que la valeur de l'avance du périhélie de Mercure obtenue par la méthode des singularités dépend des coordonnées utilisées.

En effet, en effectuant à partir des coordonnées d'Einstein-Infeld-Hoffmann (x^μ), le changement de coordonnées $x^\mu \rightarrow x^{\mu *}$ défini par

$$(2.1)\qquad \begin{cases} x^0 = x^{0*} \\ x^i = x^{i*} + \lambda^2 \underset{(2)}{T^i}(x^{j*}), \end{cases}$$

avec

$$(2.2)\quad \begin{cases} \underset{(2)}{\mathrm{T}^i} = \alpha \mathrm{B}^i (1 - e^{-\rho^{*2}})^{-1} e^{-\ \ *2}; \\ \alpha = \mathrm{Cte} \neq 0; \\ \mathrm{B}^i = \text{une fonction quelconque de } t^* = \dfrac{x_0^*}{c} = \dfrac{x_0}{c} = t; \\ \overset{k}{\mathrm{R}}{}^* = \left[\left(x^{s*} - \overset{k}{\xi}{}^{s*}\right)\left(x^{s*} - \overset{k}{\xi}{}^{s*}\right)\right]^{\frac{1}{2}}; \\ \overset{k}{\xi}{}^* = \text{coordonnées du corps } k \text{ dans le système de coordonnées } (x^{\mu *}); \\ \rho^* = \left[\left(\overset{k}{\xi}{}^{s*} - \overset{l}{\xi}{}^{s*}\right)\left(\overset{k}{\xi}{}^{s*} - \overset{l}{\xi}{}^{s*}\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

(Tout indice répété en haut et en bas indique une sommation), on obtient les $\gamma^*_{\mu\nu}$ tels que

$$(2.3)\quad \begin{cases} \gamma^*_{00} \simeq o(\lambda^2), \\ \gamma^*_{0i} \simeq o(\lambda\ ), \\ \gamma^*_{ij} \simeq o(\lambda^2). \end{cases}$$

En formant, selon la méthode des singularités, les équations du mouvement relatives à $(x^{\mu *})$, on remarque que les équations de la première approximation sont de la même forme que celle des équations newtoniennes, quelle que soit la fonction B^i. On peut alors en première approximation identifier les coordonnées $(x^{\mu *})$ avec les coordonnées cartésiennes et, par suite, au même ordre d'approximation, les coordonnées polaires $(\bar{\rho}^*, \bar{\varphi}^*, \bar{\theta}^*)$ correspondantes à $(x^{\mu *})$ avec les coordonnées polaires habituelles correspondantes aux coordonnées cartésiennes. Notons dans la suite ces dernières par (r, ω, ψ).

r et ω satisfaisant à l'équation de la trajectoire képlérienne sont des fonctions du temps t.

En procédant ensuite de la même manière que H. P. Robertson [3] et en faisant le choix de la fonction B^i tel que

$$(2.4)\quad \begin{cases} \mathrm{B}^1 = -\ r\omega \cos\omega, \\ \mathrm{B}^2 = \quad r\omega \sin\omega, \end{cases} \qquad \mathrm{B}^3 = 0,$$

on obtient, en seconde approximation, l'équation à laquelle doivent satisfaire les coordonnées polaires $(\bar{\rho}^* = \rho^*, \bar{\varphi}^* = \varphi^*)$ de Mercure dans le plan du mouvement $\bar{\theta}^* = \pi/2$ et l'on aboutit à la valeur de l'avance du périhélie de la planète par révolution

$$(2.5)\quad \delta\varphi^* = 2\pi\lambda^2\left(3\frac{\mathrm{M}}{p} - \alpha\right),$$

(où M = masse de Soleil; p = paramètre observé de l'orbite elliptique képlérienne) valeur dépendant de α, donc des coordonnées $(x^{\mu *})$ utilisées.

3. Ce résultat est cependant obtenu en faisant $\varphi^* = \omega$ même en seconde approximation, c'est-à-dire en interprétant l'angle coordonnée φ^* comme longitude d'une direction spatiale.

Or une telle interprétation est justifiée si la partie spatiale du ds^2 relatif à $(x^{\mu *})$, approché, a la forme de la partie spatiale du ds^2 de Schwarzschild. Ce qui n'est pas le cas, ainsi que nous allons le voir.

En effet, on a approximativement par rapport à $(x^{\mu *})$ [on peut négliger dans tout ce problème les termes à partir de l'ordre $o(\lambda^4)$] :

$$(3.1)\qquad \begin{cases} g^{*}_{00} \simeq \bar{g}_{00}, \\ g^{*}_{0i} \simeq \bar{g}_{0i}, \\ g^{*}_{ij} \simeq \bar{g}_{ij} - \lambda^2 \left[\underset{(2)}{\mathrm{T}}^{i}_{;j} + \underset{(2)}{\mathrm{T}}^{j}_{;i} \right], \end{cases}$$

où

$$\bar{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} \quad (x^{\mu} = x^{\mu *}), \qquad \text{et} \qquad \underset{(2)}{\mathrm{T}}^{i}_{;j} = \frac{\partial \underset{(2)}{\mathrm{T}}^{i}}{\partial x^{j*}}.$$

D'autre part, on sait que par rapport à (x^{μ}), on a [4]

$$(3.2)\qquad \begin{cases} g_{00} = 1 + 2\lambda^2 \mathrm{U} + \lambda^4 \underset{(4)}{\gamma}_{00}, \\ g_{0i} = \lambda^5 \underset{(5)}{\gamma}_{0i}, \\ g_{ij} = -\delta_{ij} + 2\lambda^2 \mathrm{U}\, \delta_{ij} + \lambda^4 \underset{(4)}{\gamma}_{ij}; \qquad \mathrm{U} = -\dfrac{\mathrm{M}}{r}. \end{cases}$$

Compte tenu de (3.1), on obtient $g_{\mu\nu}$ et, par suite, l'élément linéaire d'espace $-dl^2$ approché :

$$(3.3)\qquad -dl^2 = \left(g^{*}_{ij} - \frac{g^{*}_{0i} g^{*}_{0j}}{g^{*}_{00}} \right) dx^{i*}\, dx^{j*} \simeq g^{*}_{ij}\, dx^{i*}\, dx^{j*}$$
$$\simeq (1 - 2\lambda^2 \mathrm{U})\, (dx^{*2} + dy^{*2} + dz^{*2}) - \frac{4\alpha\lambda^2 e^{-\bar{\rho}^{*2}}}{1 - e^{-\bar{\rho}^{*2}}}\, \bar{\rho}^{*} \mathrm{B}^{i}\, d\bar{\rho}^{*}\, dx^{i*},$$

où les B^{i} sont donnés par (2.4).

Soit relativement aux coordonnées polaires $(\bar{\rho}^{*}, \bar{\varphi}^{*})$ et au point occupé par le corps d'épreuve $(\bar{\rho}^{*} = \rho^{*}\,;\ \bar{\varphi}^{*} = \varphi^{*}\,;\ \theta^{*} = \pi/2)$

$$(3.4)\qquad -dl^2 \simeq (1 - 2\lambda^2 \mathrm{U})\, (d\rho^{*2} + \rho^{*2}\, d\varphi^{*2}) - \frac{4\alpha\lambda^2 e^{-\rho^{*2}}}{1 - e^{-\rho^{*2}}}\, \rho^{*3} \omega^2\, d\rho^{*}\, d\varphi^{*}.$$

A cause de la présence du terme croisé $d\rho^{*}\, d\varphi^{*}$ dans (3.4), $-dl^2$ relatif à $(x^{\mu *})$, approché n'a pas la forme du $-dl^2$ de Schwarzschild.

On peut vérifier, par contre, que $-dl^2$ relatif à (x^{μ}), approché, a la forme de Schwarzschild. Ce qui justifie l'interprétation de l'angle coordonnée φ comme longitude d'une direction spatiale dans les calculs de H. P. Robertson.

D'autre part, la relation (2.1) entre (x^{μ}) et $(x^{\mu *})$ nous donne, après un simple calcul,

$$(3.5)\qquad \varphi^{*} \simeq (1 - \lambda^2 \alpha)\, \varphi.$$

Il est clair que φ^{*} ne peut à la fois vérifier (3.5) et être égal à $\omega = \varphi$.

On peut maintenant vérifier que si, au lieu de poser $\varphi^{*} = \omega$, on pose $\varphi^{*} = (1 - \lambda^2 \alpha)\, \omega$ quand on résoud en seconde approximation les équa-

tions du mouvement relatives à $(x^{\mu *})$, on trouvera la valeur de l'avance du périhélie de Mercure par révolution :

$$\delta\varphi^* = 6\pi\lambda^2 \frac{M}{p}, \tag{3.6}$$

valeur indépendante de α, donc des coordonnées $(x^{\mu *})$ utilisées.

Cette dernière valeur est la même que celle trouvée par H. P. Robertson dans les coordonnées (x^{μ}).

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) Rao, *Proc. Nat. Inst. Sc. of India*, A, 1960, p. 168-183.
(2) Toch, *Thèse 3e Cycle Phys. théorique*, Paris, 1964.
(3) Robertson, *Ann. Math.*, Princeton, 39, 1938, p. 101.
(4) Einstein, Infeld et Hoffmann, *Ann. Math.*, Princeton, 39, 1938, p. 65.

(Institut Henri Poincaré,
11, rue Pierre Curie, Paris, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une généralisation de l'équation de Schrödinger dans le cas de l'atome d'hydrogène.* Note de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une généralisation de l'équation de Schrödinger établie précédemment ([1]) pour des corpuscules non liés de même espèce et de grande densité est étendue ici au cas de l'hydrogène.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré, en partant de l'interprétation de la Mécanique quantique que nous avons développée, qu'en cas de mouvement de corpuscules non liés de même nature et de grande densité ρ, l'équation de Schrödinger devait être remplacée par une équation non linéaire contenant l'équation de départ comme cas particulier lorsque ρ devient petit. Nous allons ici élargir ces considérations à des corpuscules de deux sortes, électrons et protons, liés dans le système le plus simple : l'atome d'hydrogène.

Nous allons d'abord attirer l'attention sur une difficulté caractéristique de la Mécanique quantique apparaissant en particulier dans le cas de l'atome d'hydrogène et sur laquelle on n'insiste pas d'habitude. Il est bien connu que pour $E < 0$ l'atome d'hydrogène possède un spectre discontinu ($E_n = -\alpha^2/n^2$, $n = 1, 2, \ldots$) avec la condition $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$ exprimant la certitude que le corpuscule se trouve quelque part dans l'espace. Pour $E > 0$ le spectre est continu, l'intégrale précédente est divergente, donc la fonction d'onde Ψ ne peut pas être normée. Alors l'intégrale de $|\Psi|^2$ dans certain volume fixe V_1 sera égale à 1, ce qui correspond à un électron en V_1. En d'autres termes on aura dans tout l'espace un nombre illimité de corpuscules. Par conséquent si $E_0 > 0$ est une énergie donnée aussi petite qu'on veut, la Mécanique quantique conduit aux résultats incompatibles correspondant aux cas $E < -E_0$, $E > E_0$, tandis que du point de vue physique ces deux cas ne semblent nullement être incompatibles.

En partant de notre interprétation de la Mécanique quantique cette difficulté peut être résolue comme il suit. Du point de vue physique le problème de l'hydrogène se pose ainsi : N atomes d'hydrogène se trouvent dans un espace D de volume V et de dimensions transversales de l'ordre de L. Pour fixer l'idée on peut considérer D comme un cube d'arête L. Alors la densité $\rho = N/V$, où l'on peut avoir, par exemple, en cas pratique $\rho \sim 10^{20}$. Nous considérerons la distribution moyenne des électrons comme uniforme, la distance moyenne entre eux étant $d = L/\sqrt[3]{N}$. Si la densité ρ n'est pas grande, les atomes peuvent être considérés sans interaction mutuelle. Soit r_e le rayon effectif de l'atome, c'est-à-dire la distance du noyau où les valeurs de $|\Psi|$ sont sensiblement différentes

de zéro ($r_e \sim 10^{-8}$ cm). Dans les cas pratiques on a, en général, la condition

$$r_e \ll d \ll L. \tag{1}$$

En appliquant l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène on utilise la condition à la limite $\Psi(\infty) = 0$, d'où résultent les spectres continu et discontinu. Mais cette condition n'est qu'une abstraction. Il semble naturel de la remplacer par la condition à la limite suivante :

$$\Psi(S) = 0, \tag{2}$$

où S est la surface limitant le domaine D. En même temps le problème ne change pas sensiblement si l'on admet pour la simplicité que le domaine D a une forme sphérique de rayon L, le proton étant situé au centre. Alors il découle de la théorie de l'équation d'onde (plus spécialement de l'équation radiale) que si $|E| > E_0$ (la valeur $E_0 > 0$ et fixée et choisie en accord avec la condition (1), l'équation ne possèdera qu'un spectre discontinu. On aura alors entre les niveaux E_n^- ($E < 0$) et E_k^+ ($E > 0$) la relation

$$|E_n^- - N_{n+1}^-| \gg |E_k^+ - E_{k+1}^+|$$

pour chaque n et chaque k, c'est-à-dire si $E > 0$ les niveaux sont très denses (ces derniers formeront un spectre continu si $L \to \infty$). Donc en se servant de (2) les solutions Ψ de l'équation de Schrödinger pour $E < 0$ et $E > 0$ peuvent également être normées à l'aide d'une même condition de normalisation qu'il serait préférable d'écrire sous la forme

$$\int_D |\Psi|^2 \, d\tau = N. \tag{3}$$

(Cette condition peut aussi être écrite naturellement avec un second membre égal à 1.)

Nous allons maintenant élargir ces considérations au cas où la densité ρ peut être notable, en utilisant surtout une analogie, qui s'impose visiblement, entre les résultats de la Mécanique quantique et ceux de la Mécanique statistique classique. Dans les considérations qui suivent nous admettons aussi les deux hypothèses suivantes :

1° Les conditions physiques (température ou autres) sont telles que les N électrons et N protons forment des systèmes stables d'une seule espèce seulement, à savoir des atomes d'hydrogène ici (on exclut ainsi le cas de formation des molécules d'hydrogène).

2° La densité ρ est telle ($\rho < \rho_0$, où ρ_0 est une densité convenable donnée) que la rencontre simultanée de trois ou plus de trois atomes est relativement rare. Grâce à cela on peut admettre qu'un atome quelconque n'interagit en moyenne qu'avec un seul atome (qui, naturellement, n'est pas continuellement le même).

Nous considérerons donc deux atomes A_1, A_2 de l'ensemble, chacun étant caractérisé par sa fonction Ψ_1, Ψ_2. On connaît en même temps la distance moyenne d entre A_1 et A_2 déterminée plus haut en fonction de ρ. Choisissons une origine arbitraire O et soient R_1, R_2 les coordonnées vectorielles des noyaux de A_1, A_2, et r_1, r_2, celles de leurs électrons respectifs. Nous allons considérer R_1 et R_2 comme arbitraires et fixés, la distance $d = |R_1 - R_2|$ étant connue. Alors les équations d'amplitude de Schrödinger généralisées pour les fonctions Ψ_1, Ψ_2 peuvent être écrites en utilisant le schéma bien connu en tenant aussi compte du fait que l'électron r_1 se trouve, d'une part dans le champ U_0 du noyau du premier atome et, d'autre part, dans le champ moyen du nuage d'électron de l'autre atome et de son noyau (et de même pour l'électron r_2). On aura donc ($A = 2m/\hbar^2$)

$$\left\{\begin{aligned} &\Delta\Psi_1 + A(E_1 - U_0^1 - U_1)\Psi_1 = 0, \\ &\Delta\Psi_2 + A(E_2 - U_0^2 - U_2)\Psi_2 = 0, \end{aligned}\right. \tag{4}$$

avec

$$\left\{\begin{aligned} &U_0^1(r_1, R_1) = \frac{-e^2}{|r_1 - R_1|}, \qquad U_0^2(r_2, R_2) = \frac{-e^2}{|r_2 - R_2|}, \\ &U_1(r_1, R_2) = e^2 \int \frac{|\Psi_2\, r'_2, R_1, R_2|^2\, d\tau'_2}{|r'_2 - r_1|} - \frac{e^2}{|r_1 - R_2|}, \\ &U_2(r_2, R_1) = e^2 \int \frac{|\Psi_1\, r'_1, R_1, R_2|^2\, d\tau'_1}{|r'_1 - r_2|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_1|}, \end{aligned}\right. \tag{5}$$

où les intégrales sont étendues au domaine D.

Les équations (4) représentent un système d'équations intégrodifférentielles non linéaires pour les fonctions inconnues Ψ_1, Ψ_2. Sa solution peut être cherchée à l'aide de la méthode des approximations successives. On aura une approximation d'ordre zéro Ψ_{i0} ($i = 1, 2$) de (4) pour des valeurs $|R_1 - R_2| \to \infty$, c'est-à-dire $U_{i0} \to 0$. Les valeurs trouvées Ψ_{i0} portées dans U_i (5) donneront une première approximation U_{i1} pour les U_i. Puis on trouvera à l'aide de (4) une première approximation Ψ_{i1} et ainsi de suite. Un effet nouveau qu'on peut attendre ici est un déplacement des niveaux spectraux E_n en fonction de ρ. Certainement, il n'est pas facile d'évaluer l'effet attendu. Une première évaluation grossière peut être trouvée de la façon suivante. Nous admettons que les fonctions Ψ_i malgré les déformations dues à l'interaction entre les atomes conservent leur structure générale, c'est-à-dire qu'on trouvera un rayon effectif r_e de même ordre, $r_e \sim 10^{-8}$ cm. On aura alors un déplacement appréciable du niveau E_n pour des densités ρ telles que la distance d commence à être comparable à r_e.

En partant des équations (4) on peut facilement écrire les équations contenant le temps qui les généralisent en utilisant l'expression exponentielle bien connue de Ψ_i en fonction de t. Les équations trouvées

conduisent facilement à l'équation de continuité, d'où l'on tirera la condition de normalisation qui généralise (3),

$$\int \{ |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 \} d\tau = N. \tag{3'}$$

Les résultats donnés plus haut peuvent être généralisés d'une manière analogue dans le cas d'atomes de structure plus complexe.

(¹) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6354.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Sofia, Bulgarie, Chaire de Physique théorique.*)

MAGNÉTISME. — *Discontinuités d'aimantation en dessous de* 1°K. Note (*) de MM. **Robert Tournier** et **Yoshikazu Ishikawa**, présentée par M. Louis Néel.

En dessous de 1°K, l'aimantation irréversible de certains alliages dilués antiferromagnétiques présentant des phénomènes de ségrégation ne s'acquiert pas d'une façon continue mais par sauts de grande amplitude. On interprète ces phénomènes par un processus thermique et magnétique.

Des mesures d'aimantation en dessous de 1°K [(1), (2)] ont montré l'existence de discontinuités sur les branches du cycle d'hystérésis d'alliages dilués $Cr_{85}Fe_{15}$ et $Au_{92}Fe_8$ (*fig.* 1). Ces discontinuités ou sauts d'aimantation ne permettent pas de définir les aimantations rémanentes σ_R de manière reproductible. Afin de soustraire le terme d'aimantation réversible nous avons étudié l'hystérésis de l'aimantation rémanente (3). On part d'une certaine valeur de σ_R et l'on applique un champ inverse h; après avoir coupé ce champ on mesure la nouvelle valeur de σ_R. On peut ainsi suivre sa variation en fonction de h. On remarque sur la figure 2 que cette variation s'effectue par sauts. Entre deux sauts l'aimantation rémanente est constante. Ces effets disparaissent à des températures de l'ordre de 1°K.

Rappelons d'abord comment la tendance à la ségrégation influe sur les propriétés de l'alliage à toutes les températures. Il existe des îlots où l'interaction à courte distance prédomine et dont l'importance varie avec le traitement thermique [(1), (4)]. A hautes températures ces îlots portent alors un moment résultant superparamagnétique. Au-dessous de la température de Néel de l'alliage [(2), (5)] ces moments se bloquent. L'aimantation rémanente apparaît; et elle est d'autant plus grande que ces moments sont plus importants (4). Ces îlots appartiennent probablement à des régions plus vastes, riches en fer, séparées par des zones beaucoup plus pauvres. A basse température chacune de ces régions a alors un comportement analogue [(1), (2)] à celui des grains fins (3) de moment M et de champ d'anisotropie H_0. Mais ces moments M ne sont pas isolés, ils sont légèrement couplés par l'intermédiaire des zones moins riches en fer. Expérimentalement on constate en effet qu'il est très difficile de saturer les phénomènes ferromagnétiques surtout dans le cas de l'alliage Au-Fe 8 % malgré un champ coercitif relativement faible (3,7 kOe). Dans un modèle de moments M isolés, un champ de 3 000 Oe appliqué en sens inverse de l'aimantation rémanente ne devrait retourner que les moments dont le champ d'anisotropie est inférieur à 3 000 Oe. Or un champ de + 25 kOe est nécessaire pour revenir après coupure à l'aimantation rémanente initiale.

Tout se passe donc comme si dans un champ extérieur h le moment M était soumis au champ effectif $h - \omega\sigma$ (ω coefficient de champ moléculaire, σ aimantantion induite dans le champ h).

Les sauts d'aimantation sont donc liés aux retournements irréversibles des moments M. Des dégagements de chaleur, égaux à $h\,\Delta\sigma$ si l'on néglige la variation d'énergie interne, accompagnent ces retournements. Il convient alors d'examiner si l'aimantation finale après saut dans un champ h correspond à l'aimantation dans le même champ h à la température T atteinte

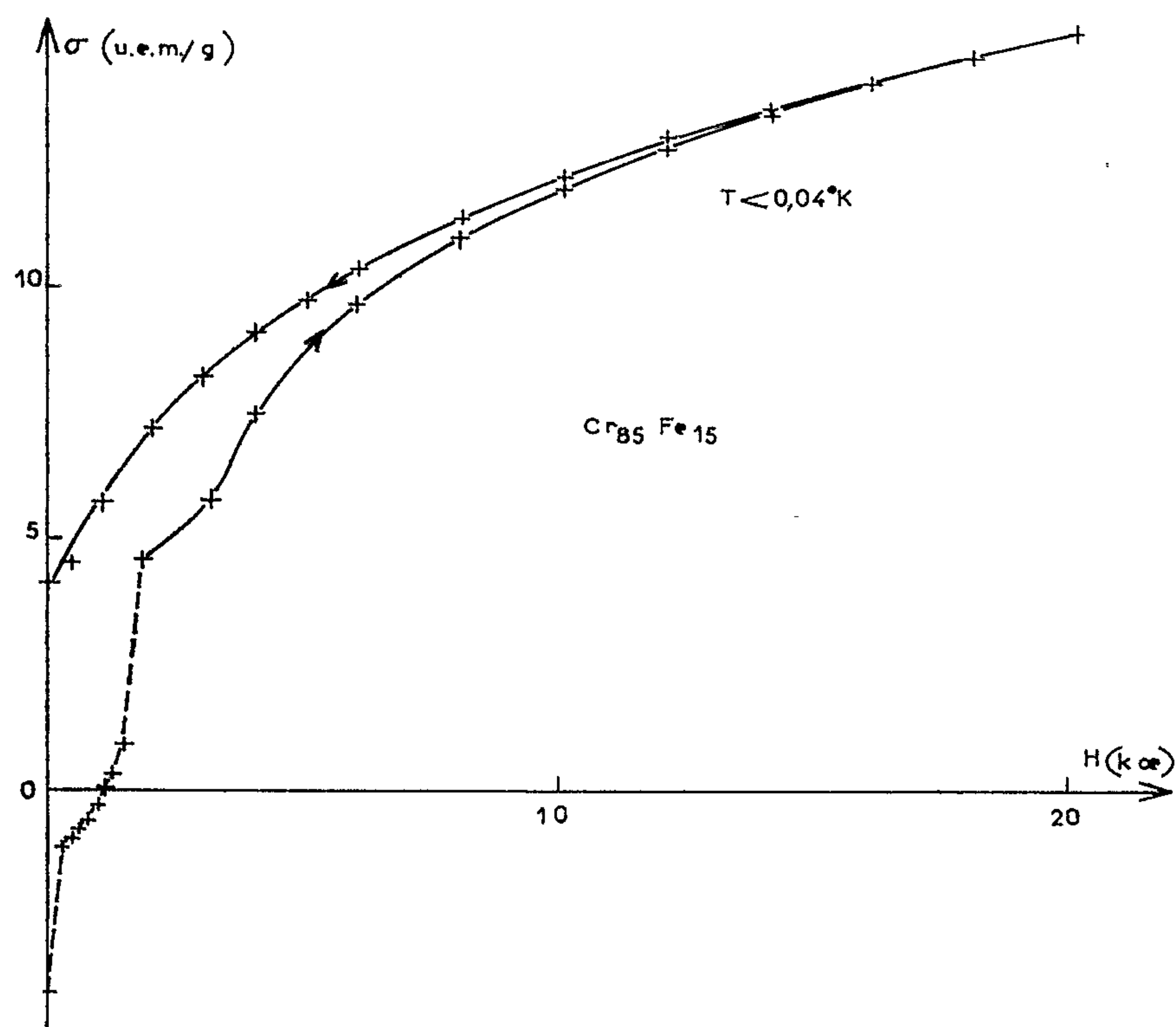


Fig. 1.

grâce à un échauffement supposé adiabatique. Un calcul simple à partir de la chaleur spécifique de cet échantillon d'Au-Fe 8 % [4] et de la quantité de chaleur $h\,\Delta\sigma$ permet de déterminer pour un saut particulier une température atteinte égale à 2°K. Quant à l'aimantation finale elle correspond à 2,7°K. Cette concordance nous permet de proposer l'interprétation suivante.

Nous supposons qu'il existe des moments M dont le temps de relaxation est assez court pour que la chaleur mise en œuvre dans les régions correspondantes ne diffuse pas dans l'alliage et reste localisée; dans ces conditions il se produit un échauffement pouvant s'étendre aux régions entourant le moment considéré. L'augmentation de température produit alors une

diminution du temps de relaxation des moments voisins; certains d'entre eux vont pouvoir s'aligner dans le champ h. Des retournements en cascade vont alors se produire.

Néel [3] a montré en effet qu'il existe des grains dont le temps de relaxation est extrêmement court dans un champ h même aux très basses températures. Pour des grains isolés, il suffit que la valeur du champ h appliqué soit égale et opposée à celle du champ d'anisotropie H_0. Dans notre cas, nous considérons que les retournements ne sont possibles

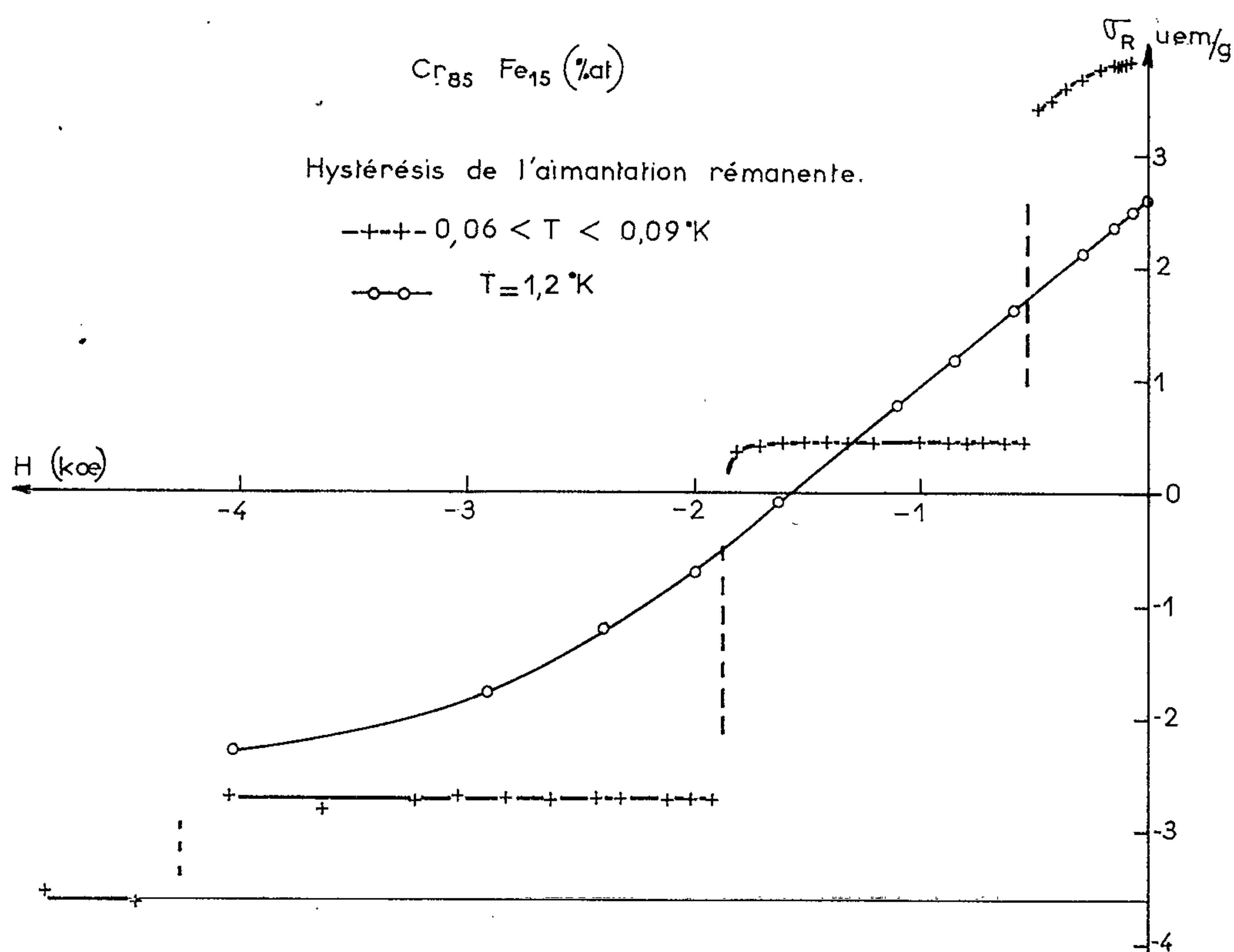


Fig. 2.

que si $|h|$ est assez proche de $|H_0 - \omega\sigma|$. Entre chaque saut, l'aimantation est réversible car aucun retournement ne peut se produire tant que $|h| < |H_0 - \omega\sigma|$. L'aimantation rémanente reste alors constante. Des retournements n'engendrant pas de sauts sont aussi observables dans des champs h proches du champ seuil $|H_0 - \omega\sigma|$. Le temps de relaxation est alors de l'ordre du temps de mesure. Aucun échauffement localisé ne peut se produire; les retournements en cascade n'ont pas lieu. Quand h est égal à $|H_0 - \omega\sigma|$ le temps de relaxation est alors assez court pour engendrer des retournements simultanés. Si toutes les régions avaient même H_0 et même ω l'équation de l'aimantation σ avant saut dans un

champ h serait donc $h - \omega\sigma + H_0 = 0$. Dans le cas de l'AuFe 8 % (*fig.* 3), nous avons vérifié qu'on obtient effectivement une droite (σ, H) qui est peu différente de la courbe d'aimantation à 1,2°K. On déduit $\omega = 5\,300$. La constante de Curie observée est 47.10^{-4} u. é. m/g. Le produit Cω est

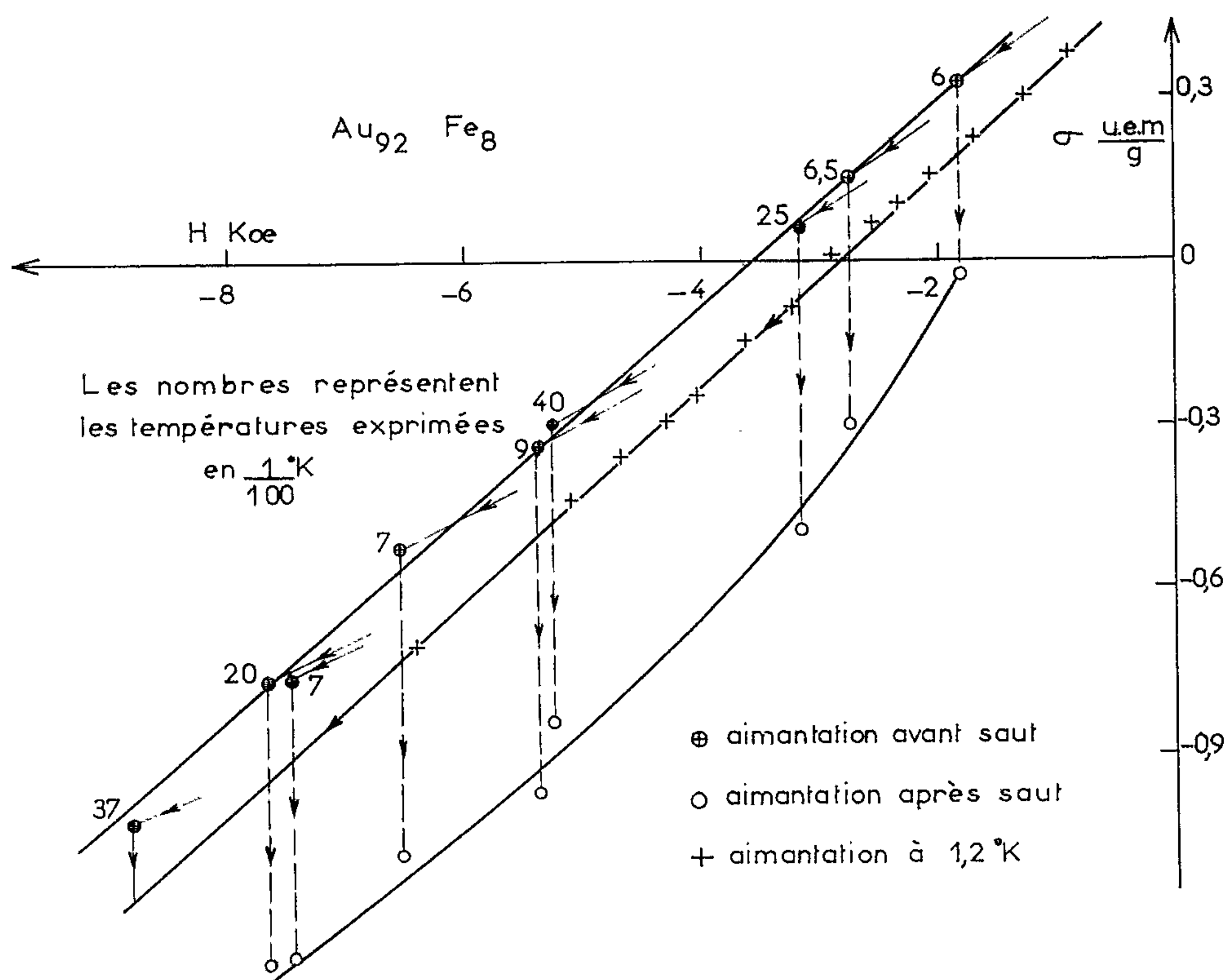


Fig. 3.

égal à 25°K et l'expérience montre que la température d'apparition de la rémanente est de l'ordre de 25°K [(1), (4)]. Bien que le coefficient ω obtenu ait une grandeur correcte il ne faut pas attribuer à ce modèle trop simple une valeur quantitative rigoureuse.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) R. TOURNIER et Y. ISHIKAWA, *Phys. Lett.*, 11, 1964, p. 280.
(2) Y. ISHIKAWA et R. TOURNIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3713.
(3) L. NÉEL, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.
(4) O. BETHOUX, Y. ISHIKAWA, J. SOULETIE, R. TOURNIER et L. WEIL, *IXth Int. Conf. on Low Temp. Phys.*, Colombus, 1964.
(5) A. BLANDIN et J. FRIEDEL, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 60.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble et Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, B. P. 319, Grenoble.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Équations intégro-différentielles pour la diffraction électromagnétique.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans sa thèse (¹), M. Maurice Jessel fait la remarque suivante :

« La diffraction par les diélectriques et les mauvais conducteurs reste peu étudiée. Du reste, il n'existe pas de théorie capable de traiter l'objet diffringent de forme et de nature quelconques ».

La présente Note a pour but d'établir des équations intégro-différentielles applicables à la diffraction d'une onde électromagnétique par des solides homogènes et isotropes, constitués par des substances diélectriques ou magnétiques, de conductibilité électrique nulle ou bornée. L'hypothèse fondamentale est la suivante : sous l'influence du champ électrique (resp. magnétique), les substances considérées acquièrent une polarisation électrique (resp. magnétique), et les doublets électriques (resp. magnétiques), qui en résultent, produisent un rayonnement électromagnétique (²). Nous considérons donc que l'espace est constitué par le vide et des charges électriques en mouvement, suivant la conception de Lorentz. En outre, nous admettons que les sources produisent, en tout point de l'espace, un champ électromagnétique primaire à variation sinusoïdale dans le temps, suivant la loi $e^{+i\omega t}$. Les substances envisagées satisfont aux relations :

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E}, \quad \vec{B} = \mu\vec{H}, \quad \vec{j} = \sigma\vec{E} \quad \text{(loi d'Ohm)}, \tag{1}$$

où ε, μ et σ sont considérées comme des constantes absolues. Dans ces conditions, les équations de propagation étant linéaires, le principe de superposition s'applique et l'on peut distinguer un rayonnement primaire, dû aux sources, et un rayonnement secondaire, provenant des obstacles. Le rayonnement secondaire des doublets électriques et magnétiques satisfait à la loi des potentiels retardés de Lorentz dans le vide (³). On se donne, *a priori*, les champs primaires $\vec{E}_p$ et $\vec{H}_p$ en tout point de l'espace. Il s'agit de déterminer les champs secondaires $\vec{E}_s$ et $\vec{H}_s$ en tout point de l'espace, également.

1. *Substances diélectriques.* — Sous l'effet du champ électrique, chaque élément de volume dv acquiert un moment électrique $d\vec{M}$ tel que

$$d\vec{M} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\,\vec{E}\,dv, \tag{2}$$

ε_0 étant la constante diélectrique du vide et ε celle de la substance considérée, et le volume dv devient un doublet de Hertz dont le potentiel-vecteur est

$$d\vec{\Pi} = \frac{i\omega}{4\pi}(\varepsilon - \varepsilon_0)\,\vec{E}\,\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\,dv \qquad \left(k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}\right), \tag{3}$$

à la distance r. Le champ magnétique produit par ce doublet a pour valeur, au point P(x, y, z) :

$$d\vec{\mathrm{H}}_s = \overrightarrow{\mathrm{rot}_{\mathrm{P}}\, d\Pi}, \tag{4}$$

les dérivations du rotationnel étant faites par rapport aux coordonnées (x, y, z) du point P.

D'où l'expression du champ magnétique secondaire $\vec{\mathrm{H}}_s$, dû au rayonnement du solide diélectrique, de volume (V)

$$\vec{\mathrm{H}}_s(x, y, z) = \frac{i\omega}{4\pi}(\varepsilon - \varepsilon_0) \iiint_{(\mathrm{V})} \overrightarrow{\mathrm{rot}_{\mathrm{P}}} \left[\vec{\mathrm{E}}(\xi, \eta, \zeta) \frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right] d\xi\, d\eta\, d\zeta, \tag{5}$$

avec

$$r = [(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2]^{\frac{1}{2}}. \tag{6}$$

D'après une identité connue du calcul vectoriel, nous avons

$$\overrightarrow{\mathrm{rot}_{\mathrm{P}}}\left(\vec{\mathrm{E}} \frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right) = \frac{e^{-ik_0 r}}{r} \overrightarrow{\mathrm{rot}_{\mathrm{P}}\, \mathrm{E}} - \vec{\mathrm{E}} \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}_{\mathrm{P}}}\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right). \tag{7}$$

Or

$$\overrightarrow{\mathrm{rot}_{\mathrm{P}}}\, \vec{\mathrm{E}}(\xi, \eta, \zeta,) = 0, \tag{8}$$

$\vec{\mathrm{E}}(\xi, \eta, \zeta)$ ne dépendant pas des coordonnées (x, y, z) du point P. Il vient

$$\vec{\mathrm{H}}_s = i\omega \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi} \iiint_{(\mathrm{V})} \vec{\mathrm{E}} \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}_{\mathrm{M}}}\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right) dv, \tag{9}$$

M étant le point variable de coordonnées (ξ, η, ζ), et $dv = d\xi\, d\eta\, d\zeta$.

En vertu de l'une des équations de Maxwell,

$$\vec{\mathrm{E}} = \frac{1}{i\omega\varepsilon} \overrightarrow{\mathrm{rot}\, \mathrm{H}}, \tag{10}$$

d'où l'équation intégro-différentielle :

$$\vec{\mathrm{H}}_s = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi\varepsilon} \iiint_{(\mathrm{V})} \overrightarrow{\mathrm{rot}_{\mathrm{P}}}\, \mathrm{H} \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}_{\mathrm{M}}}\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right) dv. \tag{11}$$

ou, en posant

$$\vec{\mathrm{H}} = \vec{\mathrm{H}}_p + \vec{\mathrm{H}}_s, \tag{12}$$

$\vec{\mathrm{H}}_p$ étant le champ magnétique primaire, donné, et $\vec{\mathrm{H}}_s$ le champ magnétique secondaire, inconnu

$$\vec{\mathrm{H}}_s = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi\varepsilon} \iiint_{(\mathrm{V})} \overrightarrow{\mathrm{rot}_{\mathrm{P}}}(\vec{\mathrm{H}}_p + \vec{\mathrm{H}}_s) \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}_{\mathrm{M}}}\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right) dv. \tag{13}$$

On voit facilement que, si la substance est conductrice, et possède une conductibilité σ bornée, il suffit de remplacer, dans les formules précédentes, ε par $\varepsilon - i(\sigma/\omega)$.

Nous avons, d'ailleurs,

$$\vec{E}_s = -\frac{i}{\omega\varepsilon_0}\,\overrightarrow{\text{rot rot}\,\Pi}, \tag{14}$$

d'où la nouvelle équation intégro-différentielle

$$\vec{E}_s = \frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{4\pi\varepsilon_0}\iiint_{(V)} \overrightarrow{\text{rot rot}_P}\left[\left(\vec{E}_p+\vec{E}_s\right)\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right]dv. \tag{15}$$

2. *Substances magnétiques.* — Les dipôles magnétiques élémentaires ont pour moments

$$d\vec{M} = \frac{\mu-\mu_0}{\mu_0}\vec{H}\,dv; \tag{16}$$

il en résulte un potentiel-vecteur élémentaire

$$d\vec{\Pi} = \frac{\mu-\mu_0}{4\pi\mu_0}\vec{H}\frac{e^{-ik_0r}}{r}\,dv. \tag{17}$$

On trouve alors

$$\vec{\Pi} = \frac{\mu-\mu_0}{4\pi\mu_0}\iiint_{(V)}\vec{H}\frac{e^{-ik_0r}}{r}\,dv, \tag{18}$$

puis

$$\vec{E}_s = -i\omega\frac{\mu-\mu_0}{4\pi}\iiint_{(V)}\overrightarrow{\text{rot}_P}\left(\vec{H}\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)dv, \tag{19}$$

ou, en faisant la même transformation que plus haut,

$$\vec{E}_s = -i\omega\frac{\mu-\mu_0}{4\pi}\iiint_{(V)}\vec{H}\wedge\overrightarrow{\text{grad}_M}\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)dv. \tag{20}$$

Nous obtenons ainsi les équations intégro-différentielles :

$$\vec{E}_s = \frac{\mu-\mu_0}{4\pi\mu}\iiint_{(V)}\overrightarrow{\text{rot}_P}\left(\vec{E}_p+\vec{E}_s\right)\wedge\overrightarrow{\text{grad}_M}\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)dv, \tag{21}$$

$$\vec{H}_s = \frac{\mu-\mu_0}{4\pi\mu_0}\iiint_{(V)}\overrightarrow{\text{rot rot}_P}\left[\left(\vec{H}_p+\vec{H}_s\right)\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right]dv. \tag{22}$$

Application. — A titre d'illustration, nous appliquerons la formule (9) au cas simple suivant : Deux milieux homogènes sont séparés, en axes cartésiens rectangulaires, par le plan $x=0$. Le milieu caractérisé par $x<0$ est le vide; l'autre est un diélectrique dissipatif, de constante diélectrique complexe $\varepsilon_1=\varepsilon-i(\sigma/\omega)$.

Soient $\vec{E}_1$, $\vec{H}_1$, une onde plane incidente; $\vec{E}_2$, $\vec{H}_2$, l'onde plane réfléchie; $\vec{E}_3$, $\vec{H}_3$, l'onde plane transmise. Les champs $\vec{E}_1$, $\vec{E}_2$, $\vec{E}_3$ sont dirigés

suivant Oz. En exprimant les conditions aux limites, on obtient facilement les relations

$$(23)\quad E_3 = E_1 \frac{2\sqrt{\varepsilon_0}}{\sqrt{\varepsilon_1}+\sqrt{\varepsilon_0}} e^{-ik_0 r} \qquad \left[k_1 = \sqrt{\mu_0 \varepsilon_1 \omega^2 - i\mu_0 \sigma \omega},\ \mathcal{R}(k_1) > 0,\ \mathcal{I}(k_1) < 0\right],$$

$$(24)\quad H_2 = E_1 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \frac{\sqrt{\varepsilon_0}-\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_0}+\sqrt{\varepsilon_1}} e^{ik_0 x} \qquad \left(k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}\right).$$

Appliquons la formule (9), en considérant le champ magnétique secondaire $\vec{H}_2$ au point $P(-a, 0, 0)$ et le point variable $M(x, y, z)$, entouré du volume élémentaire dv. Nous avons

$$(25)\quad H_2 = i\omega \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{4\pi} E_1 \frac{2\sqrt{\varepsilon_0}}{\sqrt{\varepsilon_1}+\sqrt{\varepsilon_0}} \iint_{0}^{+\infty} e^{-ik_1 x} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right) dx\, 2\pi\rho\, d\rho,$$

en posant

$$(26)\quad r = \sqrt{(x+a)^2+\rho^2}.$$

Or, nous avons

$$(27)\quad \int_0^{A} \frac{e^{-ik_0\sqrt{(x+a)^2+\rho^2}}}{\sqrt{(x+a)^2+\rho^2}} \rho\, d\rho = \frac{i}{k_0}\left(e^{-ik_0\sqrt{(x+a)^2+A^2}} - e^{-ik_0(x+a)}\right).$$

En intégrant (25) d'abord par rapport à ρ, puis par rapport à x, il vient

$$(28)\quad \int_0^{+\infty} dx \int_0^{A} d\rho\, e^{-ik_1 x} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right)\rho$$
$$= \frac{i}{k_0} \int_0^{+\infty} e^{-ik_1 x} \frac{\partial}{\partial x}\left[e^{-ik_0\sqrt{(x+a)^2+A^2}} - e^{-ik_0(x+a)}\right] dx.$$

Le second membre de (28) est la somme de deux intégrales définies; la première tend vers zéro quand A tend vers $+\infty$. Finalement, on retrouve la formule (24) pour $x = -a$.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) M. JESSEL, *Thèse*, Paris, 1962, p. 13, § 1.42.

(2) P. POINCELOT, *Précis d'électromagnétisme théorique*, 1963, p. 313-314, form. (18.22) à (18.29).

(3) *Ibid.*, p. 252-258.

(*Centre National d'étude des Télécommunications*,
38-40, *rue du Général Leclerc*,
Issy-les-Moulineaux, Seine.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude quantique de la diffusion d'une particule chargée par un plasma.* Note (*) de M. **Andrea Levi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une extension de la théorie de Van Hove est envisagée pour tenir compte de la diffusion multiple. On calcule la distribution de l'énergie perdue par une particule traversant une couche de plasma d'épaisseur moyenne.

La diffusion d'une particule chargée par un plasma rencontre en théorie quantique une difficulté liée au fait que le libre parcours moyen au sens de Goldberger et Watson [1] (bien différent du l. p. m. classique) est beaucoup plus petit que la longueur de corrélation : une telle diffusion est donc toujours multiple et ne peut pas se décomposer en diffusions simples. L'objet de cette Note est d'étendre la théorie de Van Hove [2] à un cas où l'amplitude de diffusion n'est pas la somme des amplitudes diffusées par les différentes particules.

En général, la section efficace peut se mettre sous la forme suivante [[1], [2]] :

$$d\sigma = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k}{k_0} \sum_m e^{-\frac{E_m}{T}} \sum_n \left| \left\langle n \left| \left\langle e^{i\vec{k}.\vec{r}} \right| \mathfrak{T} \left| e^{i\vec{k}_0.\vec{r}} \right\rangle \right| m \right\rangle \right|^2 \delta\left(\omega - \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right) d\Omega\, d\omega,$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie échangée, m et n sont des états de la cible, M la masse de la particule diffusée, $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ son vecteur d'onde avant et après diffusion, et où $\mathfrak{T}$ est l'opérateur de diffusion. Après quelques transformations, on obtient

$$d\sigma = \frac{M^2}{8\pi^3\hbar^4} \frac{k}{k_0} \int e^{-i\omega t} \left\langle \left\langle e^{i\vec{k}_0.\vec{r}} \right| \mathfrak{T}^+ \left| e^{i\vec{k}.\vec{r}} \right\rangle \left\langle e^{i\vec{k}.\vec{r}} \right| \mathfrak{T}(t) \left| e^{i\vec{k}_0.\vec{r}} \right\rangle \right\rangle dt\, d\Omega\, d\omega$$

et l'on peut interpréter les éléments de matrice $\mathfrak{T}$ comme ceux de la diffusion par le potentiel produit (à deux temps différents) par les particules du plasma, bien que l'énergie ne soit pas exactement conservée.

Pour les évaluer on emploie l'approximation iconale ou de Molière [1] :

$$\left\langle e^{i\vec{k}.\vec{r}} \right| \mathfrak{T} \left| e^{i\vec{k}_0.\vec{r}} \right\rangle = i\hbar v \iint \left[e^{\frac{-i}{\hbar v}\int V(x,y,z)\,dz} - 1 \right] e^{i(q_x x + q_y y)}\, dx\, dy \qquad \left(\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}\right),$$

où l'on néglige la différence entre k_0 et k, ce qui est justifié si le plasma n'est pas trop épais. On obtient

$$d\sigma = \frac{k^2 S}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\, dt \iint_S (A - A_{as})\, e^{i(q_x\xi + q_y\eta)}\, d\xi\, d\eta\, d\Omega\, d\omega,$$

où S est la section du faisceau ou de la couche de plasma (la plus petite des deux). Dans cette formule,

$$A(\xi, \eta, t) = \left\langle e^{\frac{i}{\hbar v}\int V(0,0,z,0)\,dz}\, e^{-\frac{i}{\hbar v}\int V(\xi,\eta,z',t)\,dz'} \right\rangle$$

et A_{as} est la forme asymptotique de A pour des valeurs très grandes des arguments.

Jusqu'ici le traitement a été complètement quantique. Or A est une corrélation retardée et il y a une relation fort simple entre sa transformée de Fourier J et celle de la fonction de Green retardée correspondante. Si le plasma est presque classique, on peut calculer classiquement cette dernière, et l'on a l'approximation

$$J = \frac{\frac{\hbar\omega}{T}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}} J_{cl}.$$

C'est la même chose qu'on fait en approximation de Born ([3]).

Le problème se réduit alors au calcul de la corrélation classique

$$A_{cl} = \left\langle e^{\frac{i}{\hbar v}\int [V(0,0,z,0) - V(\xi,\eta,z,t)]dz} \right\rangle \sim e^{-\frac{1}{2\hbar^2 v^2}\left\langle \left\{ \int [V(0,0,z,0) - V(\xi,\eta,z,t)]\, dz \right\}^2 \right\rangle},$$

où le dernier passage suppose que la distribution de l'intégrale du potentiel sur l'épaisseur est proche de la gaussienne, ce qui est plausible si l'épaisseur l du plasma est beaucoup plus grande que la distance moyenne entre les particules. Si, de plus, on suppose que l est beaucoup plus grande que la longueur de Debye, on trouve

$$A_{cl}(\xi, \eta, t) \sim e^{-\frac{z^2 e^2}{\hbar^2 v^2}\int_0^l dz \int_{-z}^{l-z} Z](0,0,\zeta,0) - (Z\xi,\eta,\zeta,t)]\, d\zeta},$$

où $Z(\vec{\rho}, t) = \langle \varphi(o, o)\, \varphi(\vec{\rho}, t) \rangle$ est la corrélation spatio-temporelle des potentiels et peut s'exprimer à l'aide des fonctions S de Van Hove ([2]). Pour un plasma de faible densité celles-ci peuvent être calculées dans l'approximation de Vlasov (ou RPA) ([3]).

On peut alors calculer $A_{cl}(\xi, \eta, t)$ pour des valeurs petites des variables (A_{cl} décroît assez vite, et du coup on peut négliger A_{as}). Mais la transformation de Fourier n'est facile que dans deux cas extrêmes :

a. Échanges d'énergie et d'impulsion très petits (mais, bien sûr, encore assez grands pour que les approximations ci-dessus restent valables). En ce cas, on a des termes dominants (proportionnels à un grand logarithme), et si l'on ne tenait compte que d'eux la section efficace aurait une allure gaussienne, ce qui est normal pour une diffusion multiple;

b. Échanges très grands. En ce cas ce sont les corrections, singulières à l'origine, qui contribuent à la transformée de Fourier tandis que le terme dominant est gaussien, donc négligeable.

Résultats. — En posant

$$\chi^2 = 2\pi \frac{e^4}{m}\frac{n}{T}\frac{l}{v^2}; \qquad \alpha = \sqrt{2}\frac{\hbar q}{\sqrt{mT}\chi}; \qquad \beta = \frac{\hbar\omega}{T\chi}; \qquad \tau = \frac{\hbar M^2 v^2}{m T^2}$$

(où m et e sont la masse et la charge de l'électron, n la densité électronique), la section efficace s'écrit

$$d\sigma = \frac{\tau S}{2\pi^2\chi^3} Q(\alpha, \beta)\, d\Omega\, d\omega.$$

Dans le cas a on obtient

$$Q(0, 0) = \frac{\sqrt{\pi}}{2A_0\sqrt{B_0}}(1 + \mathcal{L}), \qquad \frac{\partial Q}{\partial \beta}(0, 0) = \frac{1}{2}\chi Q(0, 0), \qquad \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha^2}(0, 0) = -\frac{Q(0, 0)}{a^2};$$
$$\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}(0, 0) = -\frac{Q(0, 0)}{b^2}, \qquad a = \sqrt{2A_0}(1 + \mathcal{A}), \qquad b = \sqrt{2B_0}(1 + \mathcal{B}),$$

où

$$A_0 = \ln\frac{m^2 T^3 v^2}{\hbar^2 e^6 n^2 l} + A_{00}, \qquad B_0 = \ln\frac{m^2 T^2 v^2 l}{\hbar^2 e^4 n} + B_{00},$$

A_{00} et B_{00} étant des nombres. $\mathcal{L}$, $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ sont des termes non dominants. Ceci pour une particule de charge unité, et pour un gaz d'électrons; si des ions de charge unité sont présents, A_0 est doublé.

On peut déduire l'énergie perdue la plus probable :

$$E_p \sim T\chi^2 B_0(1 + 2\mathcal{B})$$

(où des termes de l'ordre T/mv^2 sont négligés).

Dans le cas b on trouve l'allure asymptotique de $Q(\alpha, \beta)$:

$$Q(\alpha, \beta) \sim \frac{16\sqrt{\pi}}{\alpha^5} e^{-\frac{\beta^2}{\alpha^2}} \frac{\chi\beta}{1 - e^{-\chi\beta}}.$$

En intégrant sur α on trouve la densité de probabilité de l'énergie perdue :

$$P(E) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi}\, T\chi b} e^{-\frac{(E-E_p)^2}{2T^2\chi^2 b^2}}; \qquad \text{dans le cas } a : \ (|E| \lesssim T\chi b);$$
$$P(E) \sim \frac{2\chi^2 T}{E^2 \left|1 - e^{-\frac{E}{T}}\right|}; \qquad \text{dans le cas } b : \ (|E| \gg T\chi b) \text{ si } E \lesssim E_{max}$$

et

$$P(E) \sim 0 \qquad \text{si } E \gtrsim E_{max} = \frac{2\sqrt{2}\, M v \sqrt{T}}{\sqrt{m}}.$$

On peut évaluer (de façon assez grossière) l'énergie moyenne perdue :

$$\langle E \rangle \simeq 2T\chi^2 \ln\frac{m M T v^3}{\hbar e^4 n} + \text{corrections}.$$

Ce résultat ressemble beaucoup à celui de l'approximation de Born ([3]) ou de la théorie classique, mais l'argument du logarithme est plus grand de plusieurs ordres de grandeur : l'énergie moyenne perdue est donc sensiblement plus forte. En ce qui concerne la moyenne quadratique, la contribution de la région a (gaussienne) est approximativement de $2T^2\chi^2 B_0$

et celle de la région *b* (queue) de $(4/\sqrt{\pi})T\chi^2 E_{max}$. Dans le cas d'une particule lourde, la deuxième quantité est la plus considérable : on a alors

$$\langle E^2 \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} T\chi^2 E_{max} + \text{corrections}.$$

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) M. L. Goldberger et K. M. Watson, *Collision Theory.*
(2) L. Van Hove, *Phys. Rev.*, 35, 1954, p. 249.
(3) A. I. Larkin, *Soc. Phys. J. E. T. P.*, 10, 1960, p. 186.

(*Istituto di Fisica, Viale Benedetto XV*, 5, *Genova, Italie.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur l'élargissement des raies de l'hydrogène.* Note (*) de M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Lallemand.

Les paramètres d'impacts qui interviennent dans le calcul de la contribution des électrons à la largeur des raies élevées de l'hydrogène sont beaucoup plus petits que le rayon de Debye. Il en résulte que l'approximation des impacts ne peut pas s'appliquer à ces raies, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux de Ferguson, Schlüter et Vidal.

La théorie de Griem, Kolb et Shen ([1]) qui permet de tenir compte à la fois de l'élargissement dû au champ statique des ions et de l'élargissement dû aux transitions induites par collisions avec les électrons entre les sous-niveaux Stark a permis de reproduire les profils mesurés des premières raies de Balmer et de Lyman dans les plasmas très chauds et très denses.

Cette théorie ne rend pas compte des profils des raies élevées de Balmer pour lesquelles la correction introduite par Lewis ([2]) devient très importante. Des travaux récents ont montré que ces raies avaient un profil quasi statique pur ([3]), que la théorie des impacts, même corrigée par Lewis, ne rendait pas compte des observations ([4]), en contradiction avec le critérium de validité de cette théorie donné par Baranger ([5]).

Nous nous proposons de montrer que, pour les raies élevées de l'hydrogène, on ne peut supposer, comme Griem, Kolb et Shen ([1]) que les sous-niveaux Stark restent dégénérés ($\Delta E_{\alpha\beta} = 0$) dans le calcul de la contribution à la largeur des électrons. Une application correcte de la théorie semi-classique de l'excitation par choc électronique nous montrera que les paramètres d'impact ρ qui interviennent réellement sont beaucoup plus petits que le rayon de Debye ρ_D, comme l'a prévu Lewis, et qu'en conséquence le critérium de Baranger se trouve modifié et n'est plus en contradiction avec les travaux récents de Ferguson et Schlüter ([3]) et de Vidal ([4]).

En théorie semi-classique, la section d'excitation entre deux niveaux α-β est donnée par l'intégrale sur le paramètre d'impact

$$Q = \int_{\rho_1}^{\infty} P(\rho)\, 2\pi\rho\, d\rho, \qquad (1)$$

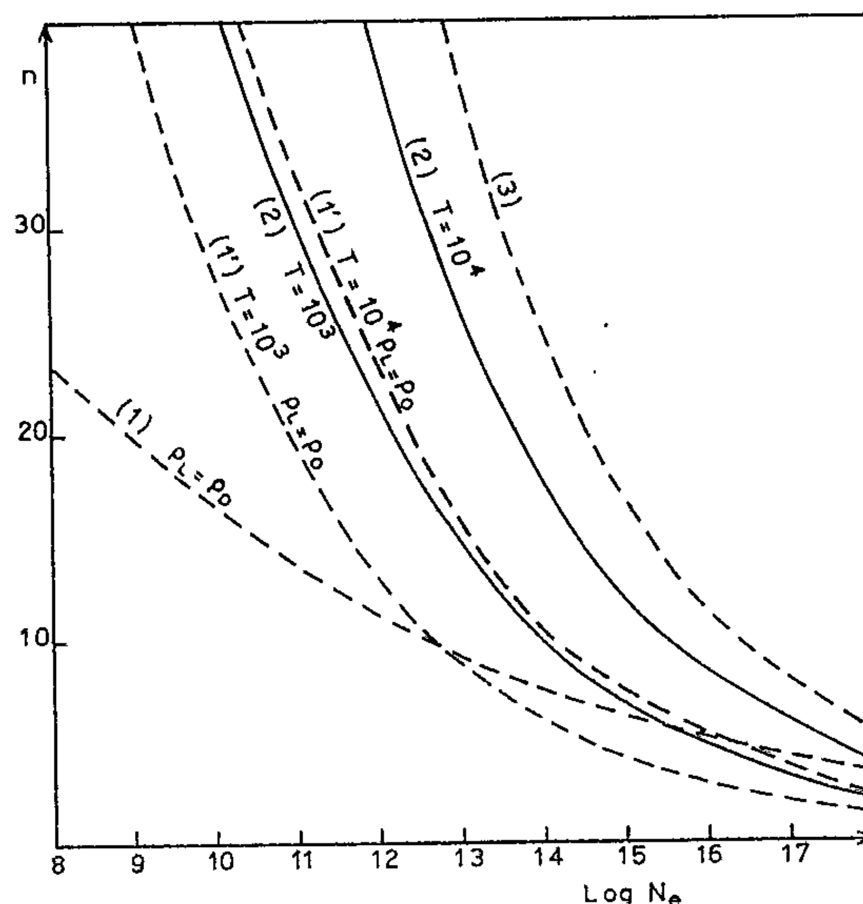
où nous avons négligé la contribution des collisions rapprochées $\pi\rho_1^2$ pour lesquelles la théorie semi-classique n'est pas valable. Cette formule n'a de sens que si les paramètres d'impacts qui interviennent en moyenne dans le calcul de Q sont grands par rapport à ρ_1 qui est de l'ordre des dimensions de l'atome dans l'état n considéré : $\rho_1 \simeq n^2 a_0$.

$P(\rho)$ est la probabilité de transition α-β induite par collision. Elle s'exprime en fonction de la « force de transition » $S(\alpha, \beta)$ ([8]) et

pour $\rho_1 \Delta E_{\alpha\beta}/\hbar v = \beta_1 \ll 1$, condition dont nous devrons nous assurer qu'elle est valable, la section Q prend la forme simple

$$Q = \frac{8\pi e^2}{3\hbar^2} \frac{S(\alpha, \beta)}{v^2} \log_e \left[\frac{1,12\hbar v}{\rho_1 \Delta E_{\alpha\beta}} \right]. \tag{2}$$

Si comme Griem, Kolb et Shen ([1]), on suppose que les sous-niveaux Stark sont dégénérés, $\Delta E_{\alpha\beta} = 0$, la section Q devient infinie. La seule façon de lever la divergence de l'intégrale (1) est d'introduire un paramètre de coupure supérieur et de n'intégrer que jusqu'à ρ_D, rayon de Debye



au-delà duquel l'effet de l'électron est neutralisé par l'effet des autres charges. C'est ce qu'ont fait Griem, Kolb et Shen ([1]), qui calculent en fait

$$Q = \frac{8\pi e^2 S}{3\hbar^2 v^2} \log_e \frac{\rho_D}{\rho_1}. \tag{3}$$

Si cette approximation de « complète dégénérescence » est valable pour les premières raies de Balmer, aux faibles densités, elle cesse de l'être chaque fois que $\hbar v/\Delta E_{\alpha\beta}$ est inférieur à ρ_D auquel cas il faut appliquer la formule (2) dans laquelle le paramètre de coupure effectif est $\rho_L = 1,12\, \hbar v/\Delta E_{\alpha\beta}$.

Si, comme usuellement, on considère que la contribution totale des électrons est égale à une contribution moyenne entre deux composantes que multiplie le nombre $2n - 1$ de composantes, la différence d'énergie moyenne a pour expression

$$\Delta E_{\alpha\beta} = 5,55\, n^2 a_0 e^2 N_e^{\frac{2}{3}}. \tag{4}$$

Pour $\rho_L < \rho_D$ la théorie de Griem, Kolb et Shen n'est plus valable. Avec $\rho_D = (1/2\sqrt{\pi}e)(kT)^{1/2}N_e^{-1/2}$ et $v = [2kT/m]^{1/2}$, la condition $\rho_L < \rho_D$ devient

$$n^2 > 1,24.10^4 N_e^{-\frac{1}{6}}. \qquad (5)$$

Aux fortes densités, Griem et coll. utilisent $\rho_0 = [(4\pi/3)N_e]^{-1/3}$ lorsqu'il est inférieur à ρ_D. Outre la courbe (1) nous avons représenté les courbes (1′) $\rho_L = \rho_0$ qui dépendent de T, séparant les régions du plan (n, N_e) pour lesquelles l'approximation de complète dégénérescence peut ou ne peut pas s'appliquer.

D'autre part, Baranger [5] a donné un critère de validité de la théorie des impacts pour le calcul de la contribution des électrons. Pour l'hydrogène un élément de matrice dipolaire est de la forme en^2a_0 et, exprimant que l'énergie d'interaction pendant le temps de collision ρ/v est petite par rapport à h, on trouve

$$\frac{e^2 n^2 a_0}{\rho^2}\frac{\rho}{v} \ll h. \qquad (6)$$

Prenant pour paramètre d'impact typique la valeur de ρ_0, comme on le fait généralement, on trouve que l'approximation des impacts est valable pour n très élevé, ce qui est en contradiction avec les mesures récentes. Mais, pour n élevé, nous avons vu que le paramètre de coupure ρ_L était très inférieur à ρ_0 ou à ρ_D. En fait, le paramètre d'impact typique, au-dessus de la courbe $\rho_L = \rho_D$, est de l'ordre de $hv/2\Delta E_{\alpha\beta} = \rho_L$.

On trouve ainsi, utilisant (4), que le critérium (6) devient

$$n^4 \lessapprox 2.10^{10} TN_e^{-\frac{2}{3}}. \qquad (7)$$

Dans les conditions expérimentales de Ferguson, Schlüter et Vidal ($N_e = 1,4.10^{-13}$, $T_e = 18500°$), on trouve que n doit être très inférieur à 16 pour que l'approximation des impacts soit valable, ce qui explique les difficultés à rendre compte des profils mesurés par la théorie des impacts même quand elle est modifiée par la correction de Lewis [4].

Dans un travail récent, Armstrong [6], souligne que l'approximation de complète dégénérescence n'est pas valable pour les raies élevées. Mais n'ayant pas modifié en conséquence le critérium de Baranger (6) en y modifiant le paramètre d'impact typique, il conclut que les raies élevées peuvent avoir un profil de Lorentz : Cette conclusion est infirmée par la relation (7).

Nous avons représenté les valeurs de n_i déterminées par l'égalité $n_i^4 = 2.10^{10} TN_e^{-2/3}$ par les courbes (2).

Reste à montrer que pour toutes ces valeurs de n, on a toujours $\rho_1 \Delta E_{\alpha\beta}/hv = \beta_1 < 1$. On trouve que cette inégalité est toujours valable pour des valeurs de n supérieures à celles pour lesquelles l'approximation des impacts cesse d'être valable. Il faut atteindre $T = 4.10^4$ pour que la

formule (2) cesse d'être valable avant l'approximation des impacts [*voir* courbe (3)]. Quand $\beta_1 \ll 1$, le résultat est peu sensible à ρ_1, que nous n'avons pas pris ici égal au rayon de Weisskopf.

Si pour une raie donnée, on détermine le $\Delta\lambda_L$ à partir duquel on doit appliquer la correction de Lewis ([2]), on trouve que $\Delta\omega = 2\pi c \lambda^{-2} \Delta\lambda$ doit être tel que

(8) $$\Delta\omega_L = \frac{v}{\rho_D} = 7{,}94 . 10^4 N_e^{\frac{1}{2}}.$$

En écrivant que cette fréquence est plus petite que la fréquence moyenne $\overline{\Delta\omega} = \Delta E_{\alpha\beta}/h$, où $\Delta E_{\alpha\beta}$ est donné par (4), on retrouve la condition générale (5) qui fixe les limites de l'approximation de complète dégénérescence.

Par ailleurs si l'on cherche pour une raie donnée le $\Delta\lambda_i$ à partir duquel l'approximation des impacts n'est plus valable, utilisant (6), on trouve, avec comme paramètre d'impact typique $\rho_i = v/2\Delta\omega$,

(9) $$\Delta\omega_i \approx 1{,}3 . 10^{11} T n^{-2}.$$

En écrivant que cette fréquence est supérieure à $\overline{\Delta\omega}$ fixé d'après (5), on retrouve exactement la condition (7) indépendante du profil, qui fixe les limites de l'approximation des impacts.

Exprimée en fonction de la vitesse moyenne la limite de la validité des impacts peut s'écrire

(10) $$\Delta\lambda \lessapprox 4{,}58 . 10^{-12} v^2 \lambda^2 n^{-2}$$

qui est tout à fait compatible avec la condition de validité de l'approximation quasi statique pour les électrons donnée par Unsold ([7]) :

(11) $$\Delta\lambda \quad 0{,}62 . 10^{-12} v^2 \lambda^2 n^{-2}.$$

De même que l'approximation de la dégénérescence complète devient fausse avant l'approximation des impacts quand n augmente, de même, pour une raie donnée, il existera une région $\Delta\lambda$ où l'approximation des impacts sera valable mais où il faudra appliquer la correction de Lewis. Dans cette dernière région il est aussi possible de faire un calcul plus exact en calculant la contribution des électrons d'après la formule exacte (2) en se libérant dès le début de l'approximation de la dégénérescence complète.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) H. R. Griem, A. Kolb et K. Y. Shen, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 4.
([2]) M. Lewis, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 501.
([3]) E. Ferguson et H. Schlüter, *Ann. Phys.*, 22, 1963, p. 351.
([4]) C. R. Vidal, *Z. Naturfors.*, 19, 1964, p. 947.
([5]) M. Baranger, in *Atomic and Molecular Processes*, D. R. Bates, 1962.
([6]) B. H. Armstrong, *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 4, 1964, p. 491.
([7]) A. Unsold, *Vierteljahresschr. Astron. Ges.*, 78, 1943, p. 213.
([8]) M. J. Seaton, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, p. 1105.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Constantes optiques de couches épaisses d'argent non exposées à l'air dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de MM. **Marcel Priol**, **Maurice Larvor** et Mme **Simone Robin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On détermine entre 3 et 10,5 eV, les constantes optiques de couches évaporées d'argent non exposées à l'air. Deux méthodes sont utilisées, l'une basée sur la mesure du pouvoir réflecteur sous deux angles d'incidence, l'autre par application de la méthode de Kramers-Kronig à partir du pouvoir réflecteur sous incidence normale. Les résultats des deux méthodes sont en bon accord.

La détermination des constantes optiques de l'argent dans le visible et le proche ultraviolet a fait l'objet de nombreux travaux; dans l'ultraviolet lointain, il existe quelques mesures de pouvoir réflecteur [(1), (2), (3)] ou d'absorption [(3), (4)] sur des couches évaporées et une étude d'Ehrenreich et Philipp (5) relative à des échantillons d'argent polis électrolytiquement. Il est bien connu que de nombreux facteurs jouent un rôle important dans la détermination des constantes optiques; nous nous sommes efforcés de réunir les conditions reproductibles les plus favorables à une bonne obtention de ces constantes.

Dans ce but, les mesures optiques ont été faites sur des couches évaporées non exposées à l'air et aussitôt après leur formation. L'épaisseur est d'environ 1100 Å, donc bien supérieure à l'épaisseur critique au-dessus de laquelle les constantes optiques et par suite le pouvoir réflecteur deviennent pratiquement indépendants des variations d'épaisseur (l'épaisseur critique est d'environ 80 Å à 2 650 Å ou 4,67 eV (4) et 250 Å à 3 021 Å ou 4,10 eV (6)). Le facteur de diffusion devrait également être faible pour de telles épaisseurs, le maximum correspondant à des couches de 400 Å environ (7). D'autre part, deux méthodes ont été utilisées simultanément pour le calcul de ces constantes optiques et la comparaison des résultats montre un bon accord.

Nous avons déterminé n indice de réfraction, k indice d'extinction dans le domaine 3-10,5 eV. L'argent pur à 99,999 % est évaporé à partir d'un creuset de molybdène dans un vide de 10^{-6} mm de mercure sur des supports en pyrex à la température ambiante. Le temps d'évaporation varie de 10 à 15 s pour des couches de 1100 Å environ d'épaisseur. Les mesures de pouvoir réflecteur sont faites à l'aide d'un monochromateur à réseau concave en incidence normale suivant une méthode déjà décrite (8), avec une lampe à hydrogène sans fenêtre, comme source.

Première méthode. — Les constantes optiques sont obtenues à partir de la mesure du pouvoir réflecteur sous deux angles d'incidence (8). Un ordinateur I. B. M. 1620 nous a permis d'établir préalablement des tables donnant le pouvoir réflecteur pour n et k variant par centièmes de 0 à 4.

Nous avons effectué des mesures de pouvoir réflecteur sous trois angles d'incidence (18, 45 et 60°) et pris la moyenne des valeurs de n et k obtenues à l'aide de ces tables pour chaque groupe de deux angles d'incidence.

Deuxième méthode. — C'est la méthode maintenant classique de Kramers-Kronig. On sait que le changement de phase θ à la réflexion est déterminé à partir de la mesure du pouvoir réflecteur ρ sous incidence normale pour toutes les longueurs d'onde par utilisation de la relation

$$\ln r = \ln |r| + i\theta, \qquad \text{où} \quad |r|^2 = \rho.$$

Cette relation permet de calculer θ à partir de

$$\theta_c = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d \frac{\ln |r|}{d\omega} \ln \left| \frac{\omega + \omega_c}{\omega - \omega_c} \right| d\omega.$$

Les constantes optiques sont données par les formules

$$n = \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r\cos\theta}, \qquad k = \frac{-2r\sin\theta}{1 + r^2 - 2r\cos\theta}.$$

En dehors de notre intervalle de mesure nous avons adopté pour ρ des valeurs déjà publiées ([1]).

Nous avons établi le programme et fait les calculs à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 1620.

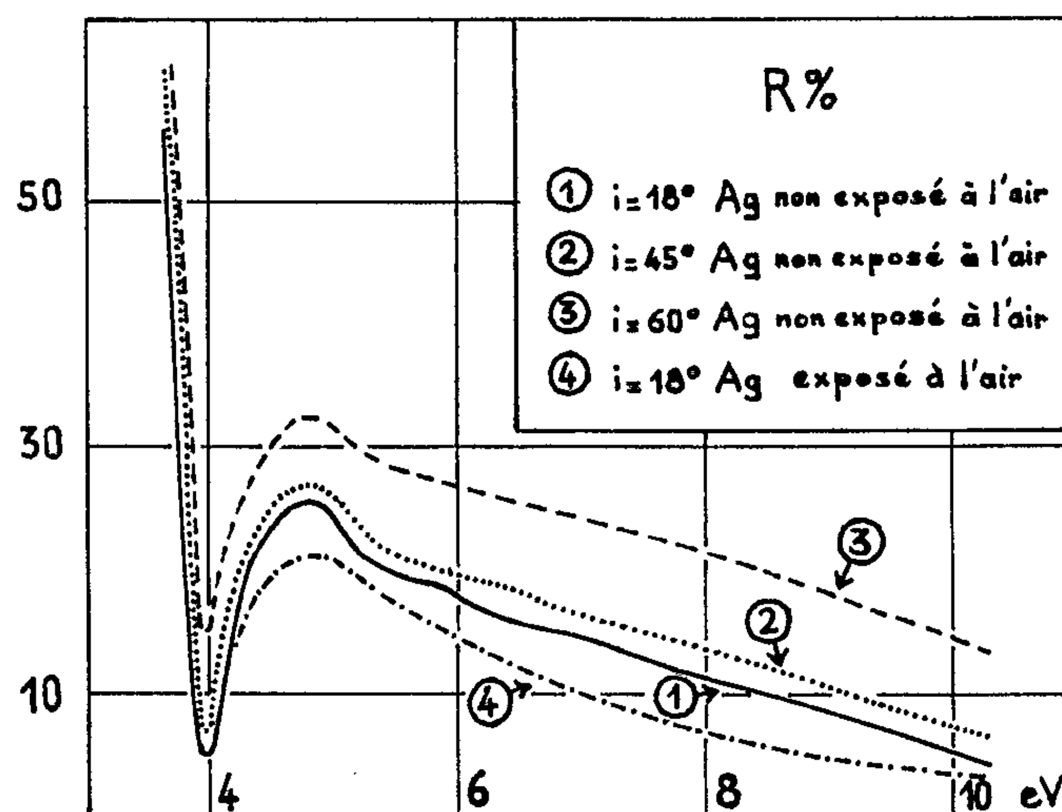


Fig. 1.

Résultats expérimentaux. — Le pouvoir réflecteur de l'argent, pour les trois angles d'incidence, est représenté figure 1, avec un bon accord relativement aux résultats antérieurs [(1), (2)]. Dans la région de 9 eV, la faible valeur du pouvoir réflecteur et la limite de notre domaine de mesure à 10,5 eV (due à la source) ne nous permettent pas de mettre en évidence un minimum à 9,2 eV signalé dans le cas de l'argent massif (8).

Il est difficile de mesurer avec précision la position du minimum de réflexion à 3,90 eV; cependant il semble exister un très léger déplacement de ce minimum avec l'angle d'incidence, conformément à ce qui a été déjà signalé ([10]).

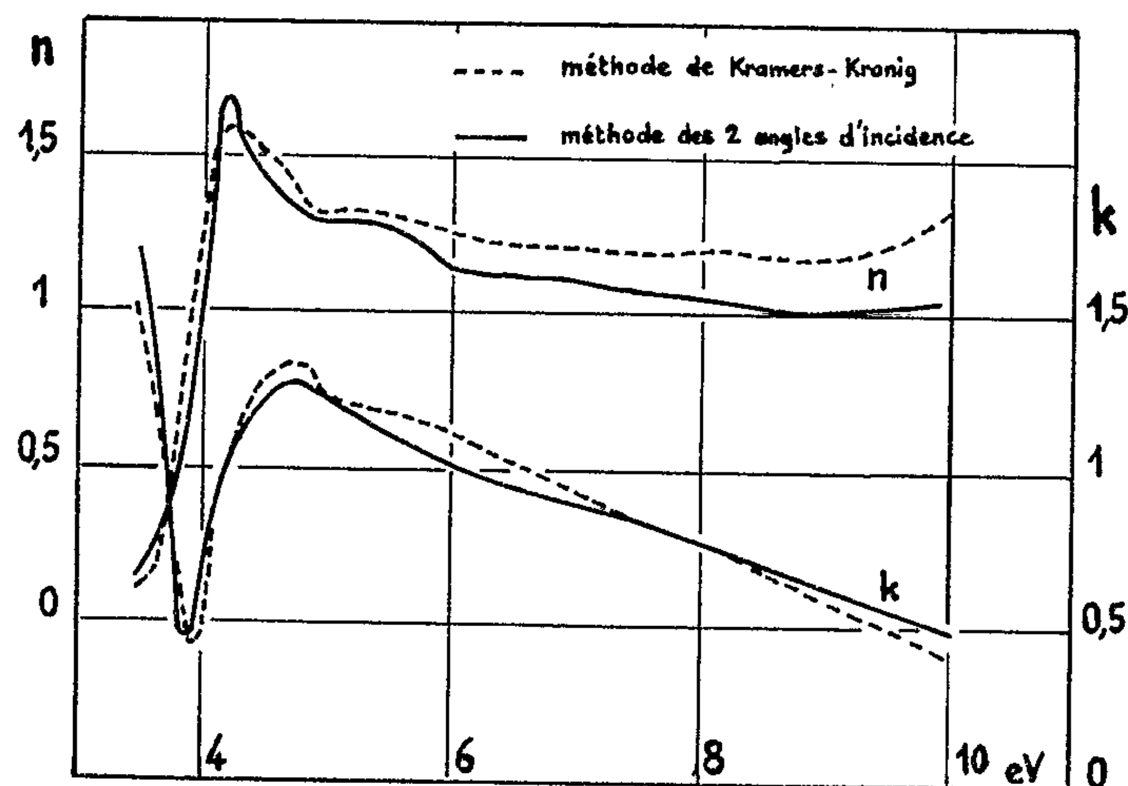


Fig. 2.

La courbe 4 représente le pouvoir réflecteur en incidence normale d'une couche vieille de 15 jours et ayant été exposée à l'air.

Les variations de n et k, en fonction des énergies par les deux méthodes, sont représentées sur la figure 2. La précision de la méthode des deux

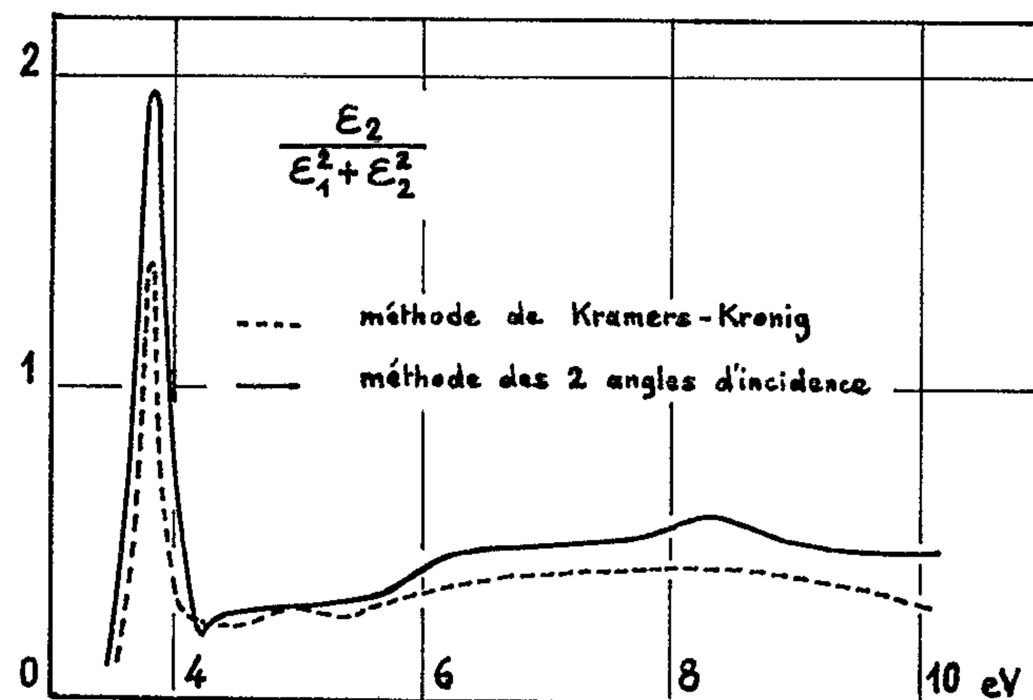


Fig. 3.

angles d'incidence a été augmentée en prenant la moyenne des valeurs obtenues pour chaque groupe de deux angles d'incidence; les écarts sur n varient de 3 à 10 % selon la région spectrale; pour k, ils ne dépassent pas 2 %.

Pour n, l'accord est bon avec les mesures effectuées dans l'ultraviolet proche, pour le domaine commun de 3 à 4 eV [6].

La courbe de k présente un maximum à 4,8 eV en accord avec les résultats précédents [[4], [9]]. En intensité, les valeurs diffèrent peu de celles du métal massif [9]. Les courbes de la figure 3 représentent les expressions perte d'énergie $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)$ en fonction des énergies, $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ est la partie réelle de la constante diélectrique, et $\varepsilon_2 = 2nk$ la partie imaginaire. On note le maximum très prononcé de 3,75 eV, correspondant à une oscillation collective du plasma [9], et un deuxième maximum à 8,2 eV, donc légèrement déplacé vers les grandes énergies par rapport à celui du métal massif situé à 7,5-8 eV [[9], [5]]. Ces deux maximums correspondent également aux résultats obtenus à partir des pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans l'argent [11].

(*) Séance du 23 novembre 1964.

[1] W. E. Walker, O. P. Rustgi et G. L. Weissler, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 471.

[2] G. B. Sabine, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.

[3] Mme S. Robin-Kandare, S. Kandare et J. Robin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 765.

[4] C. F. E. Simons, *Physica*, 10, 1943, p. 141.

[5] H. Ehrenreich et H. R. Philipp, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1622.

[6] R. Philipp et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 92.

[7] R. Garron, J. Dalmas et M. Liberman, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 166.

[8] M. Priol, A. Seignac et Mme S. Robin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5398.

[9] E. A. Taft et H. R. Philipp, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1100.

[10] F. Abelès, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2040.

[11] J. L. Robins, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 1177.

(*Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences,
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Localisations remarquables du cuivre dans les alliages* A-S 13. Note (*) de MM. **André Boutillier** et **Joël Mack**, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours d'une étude de l'influence de faibles proportions de cuivre sur les propriétés des alliages A-S 13 (alpax), des formations singulières, polygonales, irrégulières, se colorant fortement sous l'action des réactifs d'attaque micrographique, ont été observées dans les éprouvettes de traction coulées en coquille. L'étude à la sonde de Castaing montre qu'elles sont très riches en cuivre, contrairement aux dendrites de solution α ou à l'eutectique.

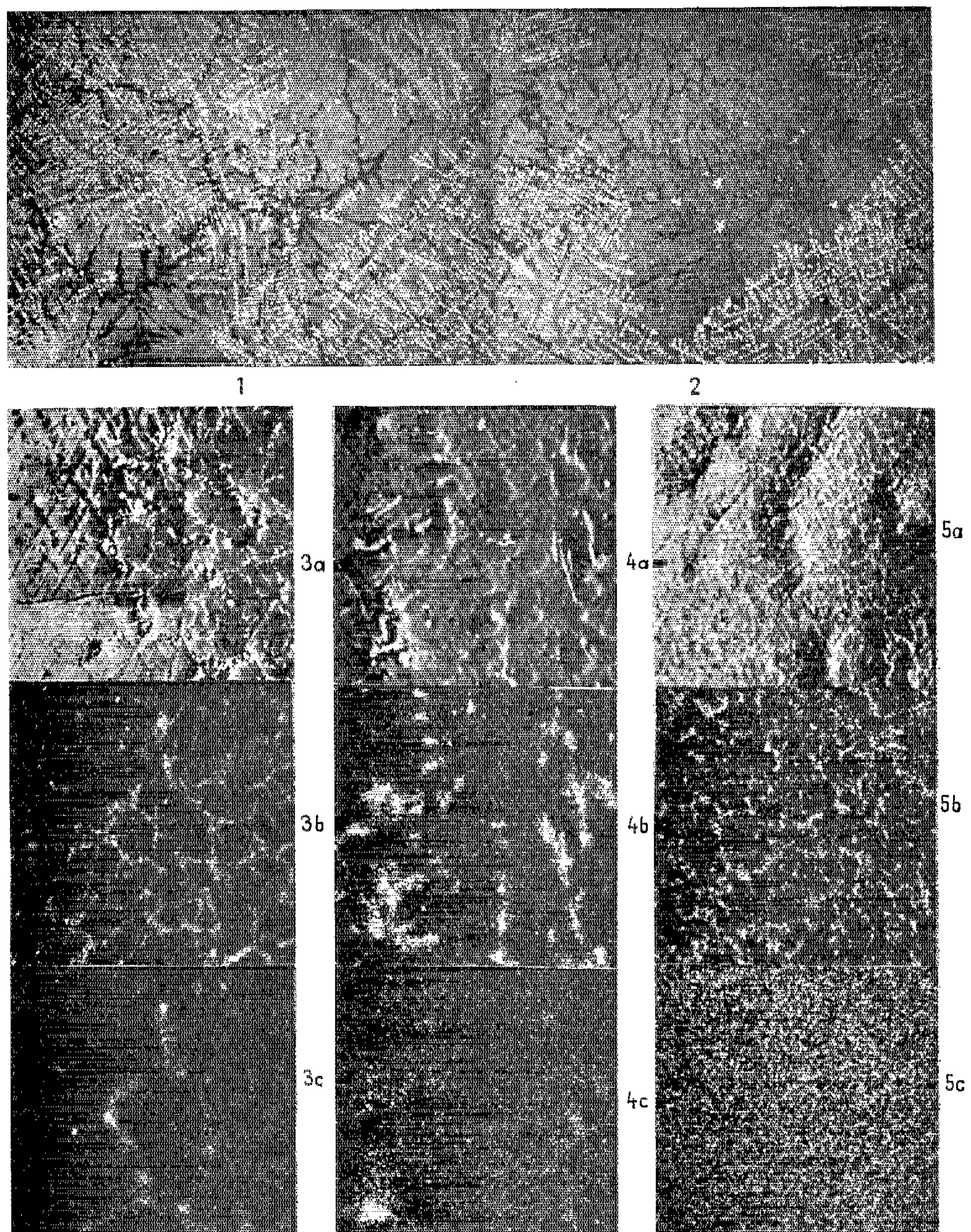
L'existence de ces formations pose divers problèmes, de nature et d'origine. En effet la proportion de cuivre à partir de laquelle on les observe dans les alliages étudiés est inférieure à la limite de solubilité dans la phase α à la température ordinaire, à plus forte raison aux températures voisines de la température eutectique à partir de laquelle le refroidissement a été rapide. Et un revenu prolongé détruit ces formations, en même temps qu'il entraîne la répartition quasi uniforme du cuivre dans la solution α d'aluminium. Par ailleurs la localisation en bordure des dendrites et le long de certaines frontières de cellules eutectiques (et de façon à englober un assez grand nombre de ces cellules) suggère l'idée d'une mise en place par refoulement au moment de la solidification par les dendrites, puis par la progression des fronts de cellules eutectiques, processus qui suppose les formations étudiées nées d'une ségrégation préalable à la solidification.

Une telle ségrégation paraissant en contradiction avec les solubilités admises et les diagrammes d'état des alliages binaires ou ternaires Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu, une étude systématique a été entreprise, portant notamment sur les localisations comparées du cuivre et du fer (présent comme impureté habituelle en quantité dépassant généralement deux fois celle du cuivre). Les résultats de l'exploration à la sonde de Castaing et les images X obtenues avec le « Microscan » de la Cambridge Instrument Co. sont en accord avec l'hypothèse ci-dessus.

Comme le montrent les photos ci-jointes, dans les éprouvettes brutes de coulée le fer est aux frontières des cellules eutectiques, donnant, notamment dans les zones eutectiques, une image X quasi superposable à l'image de ces cellules. Cette localisation du fer dans les régions solidifiées les dernières s'interprète sans difficulté comme conséquence de l'abaissement de la température de solidification entraînée par la présence du fer.

Les localisations du cuivre forment, comme indiqué précédemment, une sorte de réseau dont les mailles beaucoup plus grandes et souvent incomplètes recouvrent en partie seulement celles que le fer dessine, l'association de fer au cuivre étant toujours constatée, mais pas l'inverse.

Cette implantation du cuivre implique un mécanisme différent de celui qui peut expliquer la mise en place du fer et même semble écarter tout processus postérieur à la solidification : on ne voit pas, si les localisations riches en cuivre n'étaient pas antérieures au début de la solidification, comment pourrait se produire une différenciation entre frontières de cellules eutectiques voisines, les rendant inégalement favorables à l'implantation du cuivre, ni comment des migrations des ions cuivre à si grande distance



seraient compatibles avec les vitesses de refroidissement élevées des éprouvettes coulées dans une coquille froide.

Nous pensons qu'un rassemblement des ions cuivre peut se produire dans l'état liquide aux températures peu supérieures à la température de solidification commençante, sous forme de bandes et traînées modelées et mises en place par les courants de convection, et à la solidification refoulées par les dendrites et les cellules eutectiques jusqu'à leur position définitive. La modification locale de composition chimique y rend possible la naissance de cristaux de phases riches en cuivre, qui pourront être mis en solution par revenu prolongé.

Micrographies 1 et 2 (G × 70).

Alliage A-S 13 contenant 0,12 at. % de cuivre. Des localisations riches en cuivre, se colorant fortement, dessinent des figures le plus souvent polygonales, d'autres fois irrégulières.

Fig. 3 à 5 (G × 170).

Fig. 3 *a* : Zone eutectique. Image électronique mettant en évidence les cellules eutectiques.

Fig. 3 *b* : Image X du fer. Les localisations du fer reproduisent le dessin des cellules eutectiques.

Fig. 3 *c* : Image X du cuivre. Les localisations du cuivre englobent un certain nombre de cellules eutectiques.

Fig. 4 *a* : Zone dendritique. Image électronique.

Fig. 4 *b* : Image X du fer. Le fer borde les dendrites.

Fig. 4 *c* : Image X du cuivre. Les localisations du cuivre sont dispersées, contrairement à celles du fer et sans relation apparente avec les dendrites.

Fig. 5 *a* : Alliage recuit. Zone dendritique et zone eutectique. Image électronique.

Fig. 5 *b* : Alliage recuit. Image X du fer. Les localisations de fer dessinent le contour des dendrites et des cellules eutectiques.

Fig. 5 *c* : Alliage recuit. Image X du cuivre montrant la répartition quasi uniforme du cuivre après recuit.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(*Laboratoire de Minéralogie,*
18, *quai Claude-Bernard, Lyon, Rhône.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Obtention de cristaux de* HgS *cubique, leur stabilisation et leur transformation en cinabre.* Note (*) de MM. **Philippe Terrée** et **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Jean Wyart.

La formation et la croissance de cristaux de métacinabre ont été obtenues à partir de phase vapeur. Des cristaux préparés avec des impuretés sont restés stables à température ordinaire. Ceux ne contenant pas d'impuretés se transforment en cinabre dont les cristallites présentent quatre orientations à l'intérieur de la matrice constituée par le cristal originel.

Le sulfure de mercure HgS existe sous deux formes : l'une rouge, le cinabre qui cristallise dans la classe 32 avec un réseau hexagonal, l'autre noire, le métacinabre dont la structure est isomorphe de celle de la sphalérite. La transformation du cinabre en métacinabre s'effectue selon Dickson et Tunell ([1]) à $344 \pm 2°C$ sous pression atmosphérique.

Les essais effectués par de nombreux auteurs, tels Curtis ([2]), pour produire des cristaux de métacinabre stable à température ambiante ont été voués à l'échec par le jeu de leur transformation en cinabre. Toutefois Dickson et Tunell ([1]) en chauffant au-delà de 344°C des mélanges intimes de cinabre et de faibles quantités de sélénium ou de sulfures, soit de fer, soit de zinc, ont obtenu des culots de métacinabre stabilisé à température ordinaire.

Les travaux rapportés par la littérature mentionnent l'identification après refroidissement, par diffraction X sur des poudres, de la forme cinabre, ou la stabilisation d'une masse de microcristaux de métacinabre; nous avons pour notre part étudié les phénomènes subis par des cristaux de métacinabre isolés obtenus à partir de phase vapeur.

La source de matière est constituée par du cinabre pulvérisé provenant de la distillation d'un produit commercial, ou dans certain cas par le cinabre auquel on adjoint des impuretés. Cette charge est introduite dans le fond de tubes en pyrex qu'on scelle après y avoir effectué un vide de quelques millimètres de mercure. Les tubes sont placés dans un four cylindrique à gradient de température réglable. L'extrémité des tubes correspondant à la charge est portée pendant 2 h à des températures qui se sont échelonnées pour les diverses expériences de 400 à 500°C; l'autre extrémité où cristallise le métacinabre se trouve à 50° environ au-dessous. Ensuite les tubes sont extraits du four et le dépôt réalisé immédiatement observé. Il est alors formé d'individus isolés et de dendrites, tous noirs et à éclat métallique.

Le comportement ultérieur des cristaux dépend de la composition de la source à partir de laquelle ils ont été produits :

Avec une charge constituée uniquement de HgS, très rapidement un certain nombre des cristaux se brisent en morceaux qui deviennent instan-

tanément rouges tandis que les autres se transforment en cinabre sans être détruits : leurs faces perdent leur planéité, se fissurent, prennent un aspect piqueté.

En utilisant une charge où du sulfure de fer est mélangé à Hg S, nous avons constaté que dans le tube scellé certains des cristaux de métacinabre du dépôt persistent plusieurs jours à température ordinaire parmi d'autres devenus rouges. Dans une première série d'expériences en cours, tous les cristaux obtenus à partir d'une charge contenant des traces de $ZnCl_2$ sont restés noirs pendant deux mois. Le cliché de rayons X réalisé sur l'un d'eux par la méthode du cristal tournant est celui d'un cristal de métacinabre.

Des formes cristallines sont visibles sur les divers éléments du dépôt. Les dendrites exhibent plus ou moins nettement trois faces d'un tétraèdre. Les cristaux isolés dont les arêtes atteignent parfois 2 mm, sont limités soit par un tétraèdre, soit par les deux, soit encore par les deux tétraèdres, le cube et l'un des deux trigonotritétraèdres 1/2 $\{112\}$. L'identification de toutes ces formes a été confirmée par les mesures goniométriques effectuées sur les cristaux auxquels le refroidissement et la transformation n'ont fait subir qu'une faible déformation. Car si l'on a observé sur les faces de certains d'entre eux des réflexions multiples dont l'éventail atteignait 10°, il ne dépassait pas en général 2° sur les faces des meilleurs échantillons.

Nous avons analysé aux rayons X plusieurs des cristaux qui avaient subi la transformation sans être détruits : les clichés ont été réalisés dans une chambre cylindrique avec des cristaux tournant autour d'une arête de tétraèdre. Les taches obtenues sont allongées mais disposées sur des strates parallèles dont l'écartement caractérise une rotation de cristaux de cinabre autour de rangées $\langle 100 \rangle$ et $\langle 121 \rangle$. Dans la matrice constituée par le cristal de métacinabre originel existe donc plusieurs cristaux de cinabre dont les orientations sont en nombre limité.

Les paramètres des rangées $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du métacinabre valent respectivement 4,137 et 10,12 Å, ceux de la maille du cinabre sont, selon Aurivillius [3], $a = 4{,}146$ Å et $c = 9{,}497$ Å. Ces correspondances paramétriques suggèrent que les cristaux de cinabre pourraient se développer dans le cristal de métacinabre avec leurs rangées $[001]_{\text{cin}}$ suivant les quatre directions $\langle 111 \rangle_{\text{mét}}$, leurs rangées $\langle 100 \rangle_{\text{cin}}$ s'orientant dans les directions $\langle 110 \rangle_{\text{mét}}$ des plans $\{111\}_{\text{mét}}$ normaux. De telles orientations relatives conduisent à un parallélisme approché à moins de 2° de $\langle 100 \rangle$ appartenant à deux cristaux de cinabre avec des rangées $\langle 121 \rangle$ des deux autres.

Les clichés de rayons X réalisés sur des échantillons fixes présentent un nombre limité de taches et permettent de confirmer que la transformation du cristal de métacinabre s'effectue en donnant des cristallites

de cinabre groupés selon les quatre orientations citées. Les études au microscope polarisant s'accordent avec ces faits.

Ces observations ainsi que la considération des structures semblent indiquer que la transformation métacinabre en cinabre soit à classer comme topotactique, il nous reste à envisager le mécanisme qui pourrait être proposé.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) F. W. DICKSON et G. TUNELL, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 471.
(2) O. L. CURTIS, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 2461.
(3) K. L. AURIVILLIUS, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1413.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Caen.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure de la chloro-2 amino-3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

La chloro-2 amino-3 naphtoquinone-1.4, de formule $C_{10}O_2H_6NCl$, en solution dans l'acide acétique, cristallise, par refroidissement lent, sous forme d'aiguilles rouges.

Les paramètres mesurés à la chambre de Bragg, le nombre de molécules par maille et le groupe de symétrie font apparaître un grande analogie entre ce composé et la chloro-2 hydroxy-3 naphtoquinone-1.4 (1).

	Chloro-2 amino-3 naphtoquinone-1.4.	Chloro-2 hydroxy-3 naphtoquinone-1.4.
a	$8{,}11 \pm 0{,}02$ Å	$8{,}25 \pm 0{,}02$ Å
b	$3{,}93 \pm 0{,}02$ Å	$3{,}92 \pm 0{,}02$ Å
c	$14{,}84 \pm 0{,}03$ Å	$14{,}39 \pm 0{,}03$ Å
β	113°	113°20′
v	435 Å^3	427 Å^3
d	1,59	1,62
Groupe spatial	P *c* monoclinique	P *c* monoclinique
Axe d'allongement du cristal	*y*	*x*
Cristallisation	Dans l'acide acétique	Sublimation

Les intensités diffractées mesurées sur rétigrammes de De Jong sont elles aussi très comparables bien que les directions différentes d'allongement de ces deux monocristaux masquent quelque peu cette ressemblance.

Les positions atomiques sont très voisines mais diffèrent parfois de plus de 3 % de période. Elles sont pour le présent composé :

	x.	*y*.	*z*.
C_1	0,305	0,170	0,125
C_2	0,210	0,020	0,025
C_3	0,285	−0,005	−0,040
C_4	0,470	0,135	−0,015
C_5	0,745	0,425	0,110
C_6	0,835	0,565	0,200
C_7	0,745	0,600	0,260
C_8	0,570	0,460	0,240
C_9	0,485	0,310	0,150
C_{10}	0,565	0,290	0,085
O_1	0,540	0,100	−0,075
O_4	0,205	−0,140	−0,130
$N(H_2)$	0,230	0,180	0,185
Cl	0,000	−0,125	0,000

Au stade actuel d'affinement le facteur de reliabilité est $R = 0{,}15$ pour les 533 différents plans réflecteurs.

Le coefficient moyen d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes est $B_M = 4 A^2$.

Nous poursuivons le travail d'affinement de cette structure qui jouit de nombreuses propriétés biologiques, tuberculostatiques (²) ou fongicides, différentes de son isomorphe la chloro-2 hydroxy-3 naphtoquinone-1.4 à action vitaminique K.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(¹) J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2845.

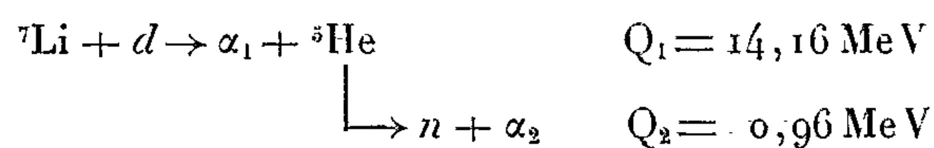
(²) I. Oeriu et coll., *Studii si cercetari de chimie*, 9, 1961; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, nº 1, 1962.

(*Laboratoire de Cristallographie physique,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Distribution angulaire des particules α de la réaction de décomposition de l'hélium* 5. Note (*) de MM. **Georges Bruno, Jacques Decharge, André Perrin** et **Georges Surget**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié la distribution angulaire des α de désintégration du niveau fondamental de ^5He. Nous trouvons une distribution de la forme $\sigma(\theta) = \sigma(0^o)(1 + A \sin^2\theta)$ avec $A = 3 \pm 1$, en accord avec le moment angulaire $J = 3/2^-$ attribué à ce niveau.

Méthode de mesure. — Considérons la réaction en deux temps :



le diagramme de composition des vitesses relative et d'entraînement des produits de ces deux réactions en cascade (*fig.* 1) nous montre qu'à

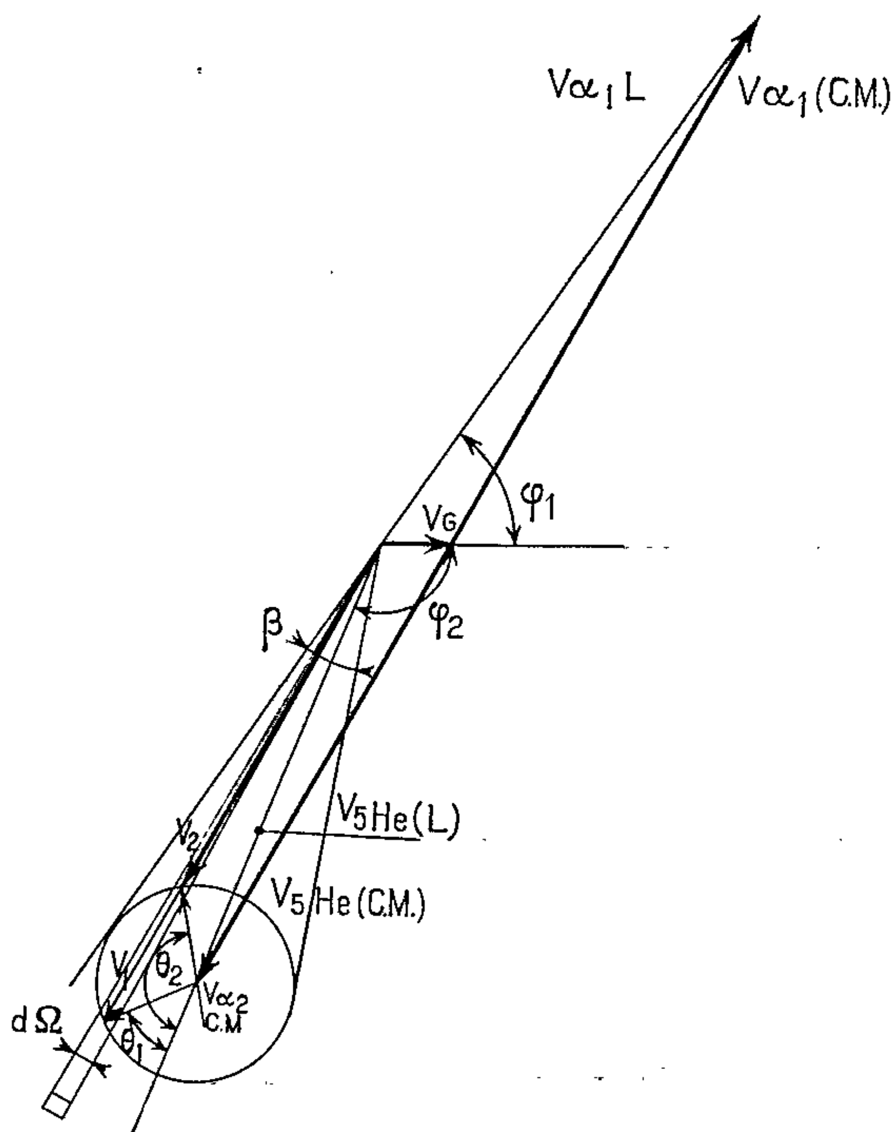


Fig. 1.

tout α_1 détecté dans la direction φ_1 correspond un α_2 émis dans un cône d'axe φ_2 et d'ouverture β. Pour une direction particulière ν de ce cône, les α_2 en coïncidence avec les α_1 pourront présenter deux vitesses : V_1 ou V_2 (énergie E_1 ou E_2). Appelons : $\sigma(\theta)$ la probabilité d'émission d'un α_2 dans la direction θ(CM); N_1 et N_2 le nombre des α_2 (ayant respectivement l'énergie E_1 et E_2) comptés dans l'angle solide $d\Omega$ sous-tendu par le détecteur

α_2 et rapportés à un nombre constant de α_1. $\sigma(\theta)$ peut se mettre sous la forme

$$\sigma(\theta_1) = \frac{KN_1}{d\Omega E_1} \cos(\theta_1 - \nu), \tag{1}$$

$$\sigma(\theta_2) = \frac{KN_2}{d\Omega E_2} \cos(\pi - \theta_2 + \nu) \tag{2}$$

si l'on fait varier ν de o à $\pm \beta/2$, on pourra en déduire $\sigma(\theta) = f(\theta)$.

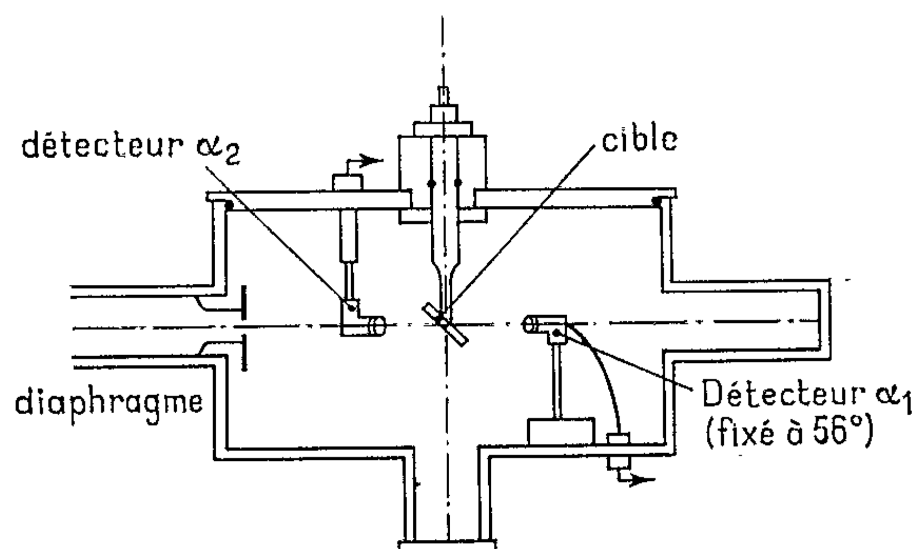


Fig. 2. — Dispositif expérimental.

Dispositif expérimental. — La chambre à cible est représentée (*fig.* 2). Un faisceau de deutérons accélérés par un Van de Graaff de 2 MeV (HVEC) traverse un diaphragme de 2 mm et tombe sur une cible de FLi naturel déposée sur un support mince d'aluminium. La cible peut tourner autour d'un axe vertical Δ passant par le point d'impact du faisceau. Le détecteur α_1

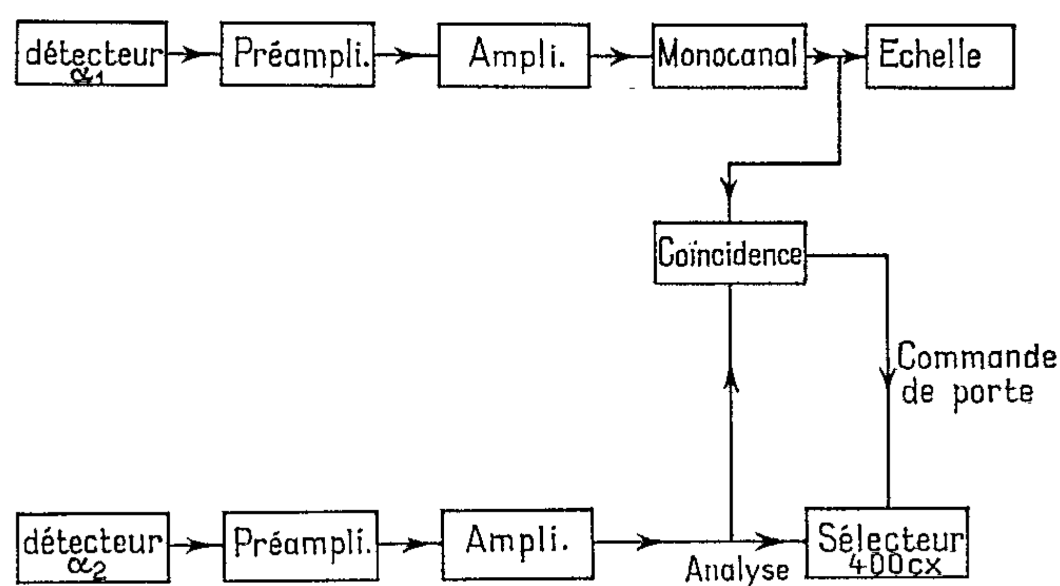


Fig. 3.

est porté par un support fixé sur le fond de la chambre. Le détecteur α_2 est solidaire du couvercle, mobile autour de l'axe Δ et peut se déplacer de 10 à 170°. Tous deux sont situés dans un plan horizontal contenant le faisceau.

La figure 3 montre le diagramme de l'électronique utilisée et la figure 4 deux spectres obtenus pour deux valeurs de ν.

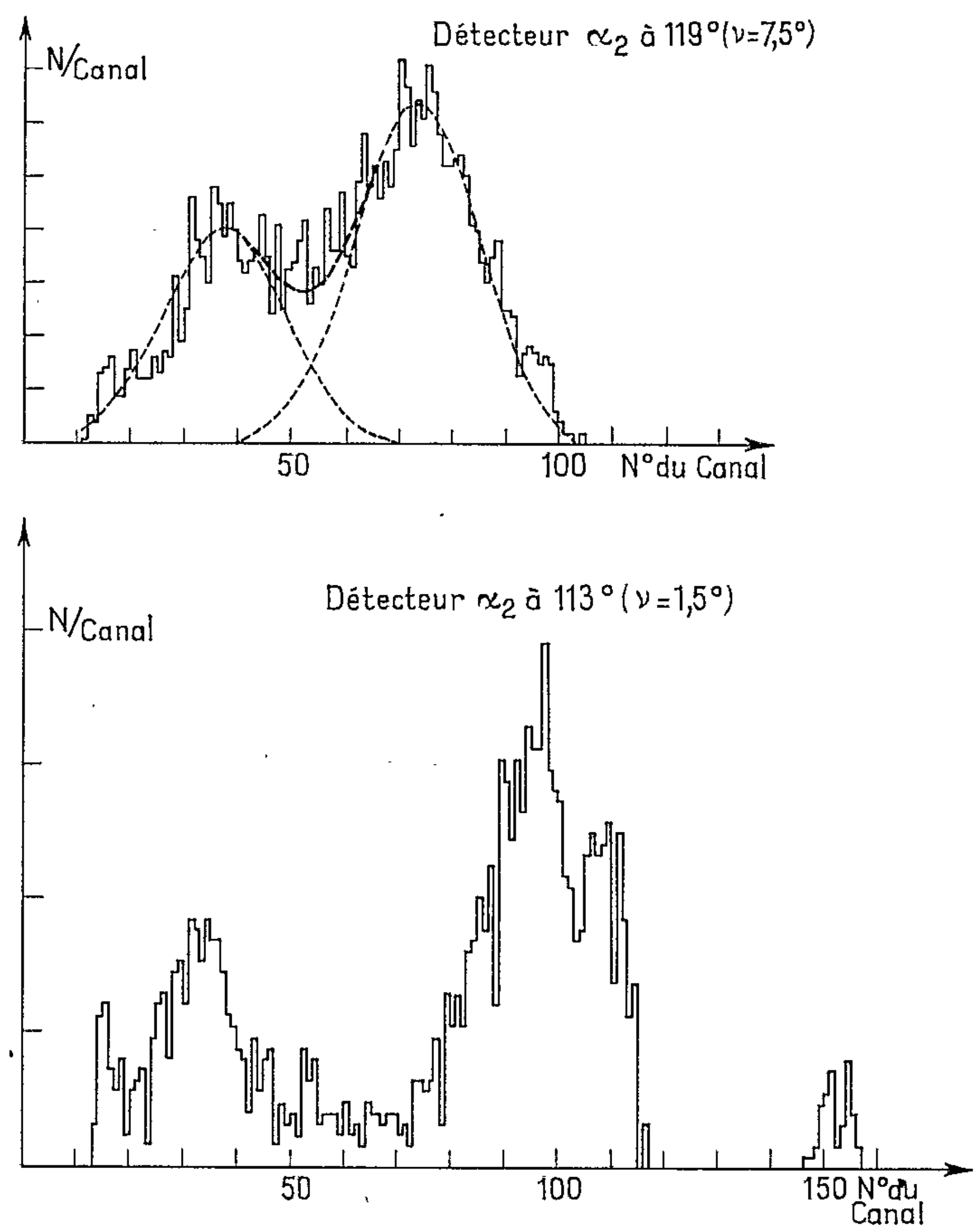

N/Canal
Détecteur α2 à 119°(ν=7,5°)
50
100
N° du Canal
N/Canal
Détecteur α2 à 113° (ν=1,5°)
50
100
150
N° du Canal

Fig. 4.

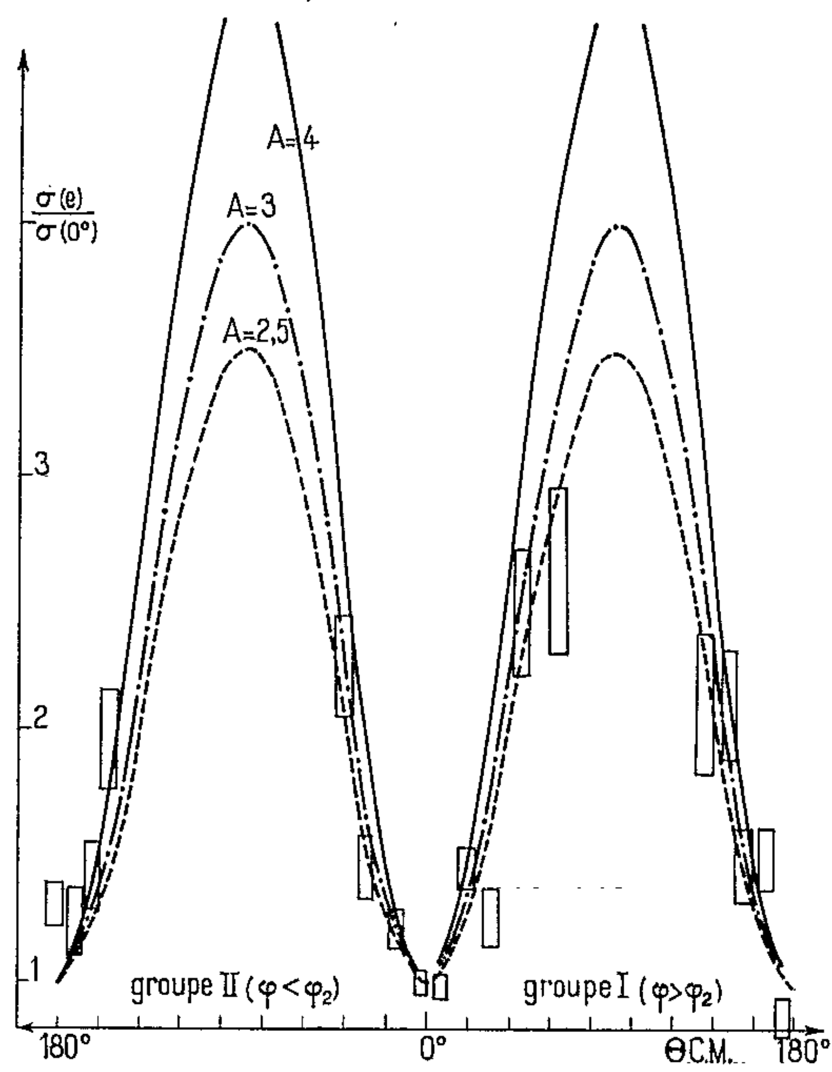

σ(θ)/σ(0°)
A=4
A=3
A=2,5
3
2
1
groupe II (φ<φ2)
groupe I (φ>φ2)
180°
0°
θC.M.
180°

Fig. 5.

Résultats. — Deux méthodes ont été utilisées. La première consiste à décomposer les spectres en courbes de Gauss dont les surfaces nous donnent N_1 et N_2 et les sommets les valeurs de E_1 et E_2. En fait, nous avons une précision meilleure en prenant pour E_1 et E_2 les valeurs calculées, connaissant l'angle et l'énergie incidente.

Une limite intervient cependant : $d\Omega$ doit rester constant et le détecteur α_2 ne peut être placé trop près des bords du cône. Ainsi ne pourrons-nous mesurer les valeurs de $\sigma(\theta)/\sigma(0)$ pour des angles voisins de 90°. La figure 5 nous montre les résultats obtenus.

Une seconde méthode, plus rapide, consiste à porter sur le même graphique, en fonction de φ, le rapport $(N_1 + N_2)\varphi/(N_1 + N_2)\varphi_2$ déterminé

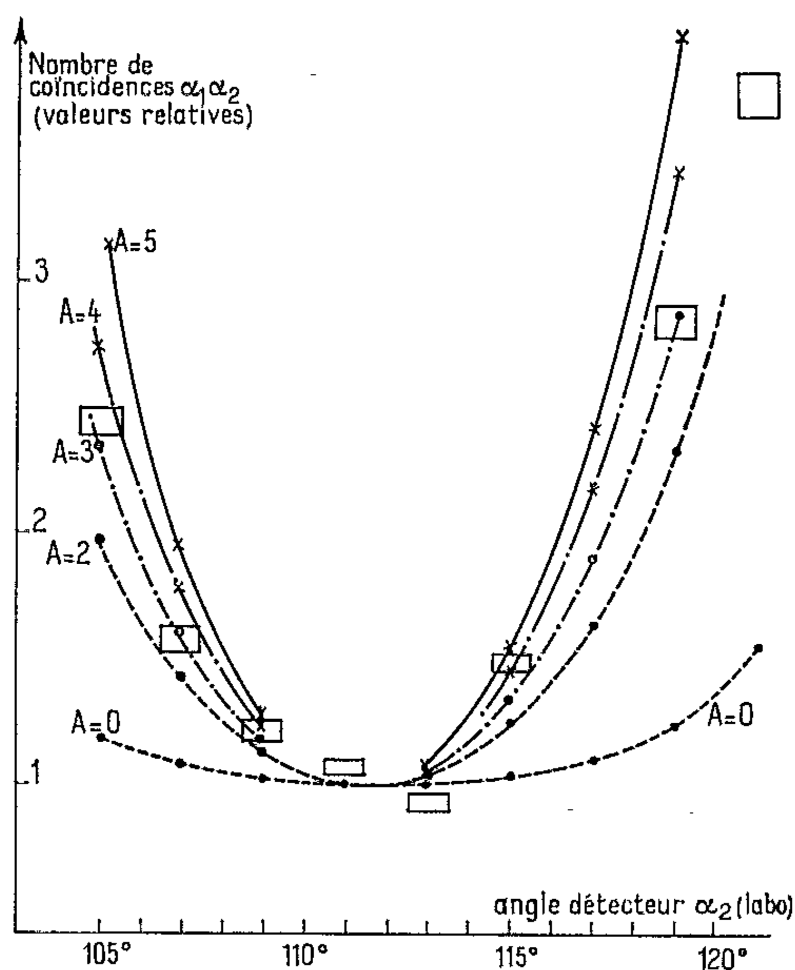


Fig. 6.

expérimentalement et le même rapport calculé pour une section efficace différentielle de la forme $\sigma(\theta) = \sigma(0)(1 + A\sin^2\theta)$.

La figure 6 donne les résultats obtenus par cette méthode, tout à fait compatibles avec les précédents.

Nous trouvons ainsi une distribution de la forme $\sigma(\theta) = \sigma(0)(1 + A\sin^2\theta)$ avec $A = 3 \pm 1$, en bon accord avec le moment angulaire $J = 3/2$ attribué au niveau fondamental de ^{5}He.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) A. P. FRENCH et P. B. TREACY, *Proc. Phys. Soc.*, 64 A, 1951, p. 452.
(2) A. C. RIVIÈRE, *Nuclear Physics*, 2, 1956-1957, p. 81-90.
(3) F. J. M. FARLEY et R. E. WHITE, *Nuclear Physics*, 3, 1957, p. 561-570.
(4) P. PAUL et D. KOHLER, *Phys. Rev.*, 109, 1963, p. 2698.
(5) D. R. MAXON et P. FESSENDEN, *Amer. Phys. Soc.*, Spring Meeting, Washington, avril 1963.

(*C.E.A. Documentation, Etablissement U,*
B.P. 61, *Montrouge, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés d'échange d'ions de l'antimoniate de zirconium.* Note (*) de MM. **Jean-René Feuga** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié les possibilités d'utilisation de l'antimoniate de zirconium comme échangeur d'ions, mise au point de la préparation, influence de la température de séchage et de la composition sur la capacité.

Les problèmes particuliers posés par l'industrie nucléaire sont à l'origine du renouveau de l'intérêt porté aux échangeurs d'ions minéraux. Ceux-ci présentent par rapport aux résines organiques synthétiques le double avantage de résister beaucoup mieux aux températures élevées, et aux radiations ionisantes. Parmi les éléments susceptibles de servir de base dans la synthèse d'échangeurs minéraux convenables, le zirconium a semblé particulièrement intéressant. De nombreux chercheurs se sont penchés sur des composés tels les arséniate, carbonate, chromate, molybdate, oxalate, phosphate, sulfure et tungstate de zirconium [(1), (2), (3)], en vue d'étudier leurs propriétés échangeuses.

Kraus et Phillips [(4), (5)] ont, les premiers, cité le composé obtenu par coprécipitation de Zr(IV) et Sb(V) comme échangeur de cations. Selon ces auteurs, la sélectivité de cet « antimoniate » vis-à-vis des cations des métaux alcalins, alcalino-terreux et des terres rares est excellente, meilleure que celle du phosphate, ou du molybdate et du tungstate, qui semblaient pourtant les plus prometteurs des composés énumérés plus haut. Comme, de plus, il présente une bonne stabilité vis-à-vis des agents chimiques (principaux acides et bases minéraux), il nous a paru intéressant à étudier de façon plus approfondie.

Notre étude a d'abord porté sur sa préparation : mise au point d'une méthode conduisant à un produit de caractéristiques bien définies. Ensuite, nous nous sommes intéressés simultanément à l'influence du rapport Sb(V)/Zr(IV) lors de la préparation et à celle de la température de séchage du précipité fraîchement préparé (25, 50, 75, 100, 150, 200 et 250°C).

Préparation de l'antimoniate de zirconium. — On précipite l'ion ZrO^{++} d'une solution de $ZrOCl_2, 8H_2O$ dans de l'eau en ajoutant à celle-ci, maintenue en agitation, une solution de $SbCl_5$ dans de l'acide chlorhydrique 6 à 8 N. Il n'est pas nécessaire de floculer le précipité : on peut, cependant, faciliter la décantation en ajoutant, en fin de précipitation, quelques gouttes d'ammoniaque concentrée.

On laisse décanter le précipité, puis on lui fait subir plusieurs cycles « lavage-décantation » avant de le filtrer sur Büchner. On le met alors à sécher à l'étuve à la température désirée. Lorsqu'il a atteint un poids constant, on le met à fractionner dans de l'eau et, si nécessaire, après séchage à l'air libre, on le broie au mortier avant de le tamiser pour l'amener à la granulométrie voulue (0,315 mm $\geqq d_{moy} \geqq$ 0,200 mm).

On le met, ensuite, sous forme H^+ en lui faisant subir sur colonne plusieurs cycles : nitrate d'ammonium; lavage à l'eau; acide nitrique; lavage à l'eau.

Après séchage à l'air libre, il est utilisable comme échangeur.

Pourvu que le rapport Sb(V)/Zr(IV) et la température de séchage soient conservés, on obtient une bonne reproductibilité des caractéristiques du produit ainsi préparé.

Influence de la température de séchage sur les propriétés de l'échangeur. — Nous donnons (*fig.* 1) les courbes de titrage par OH^-,

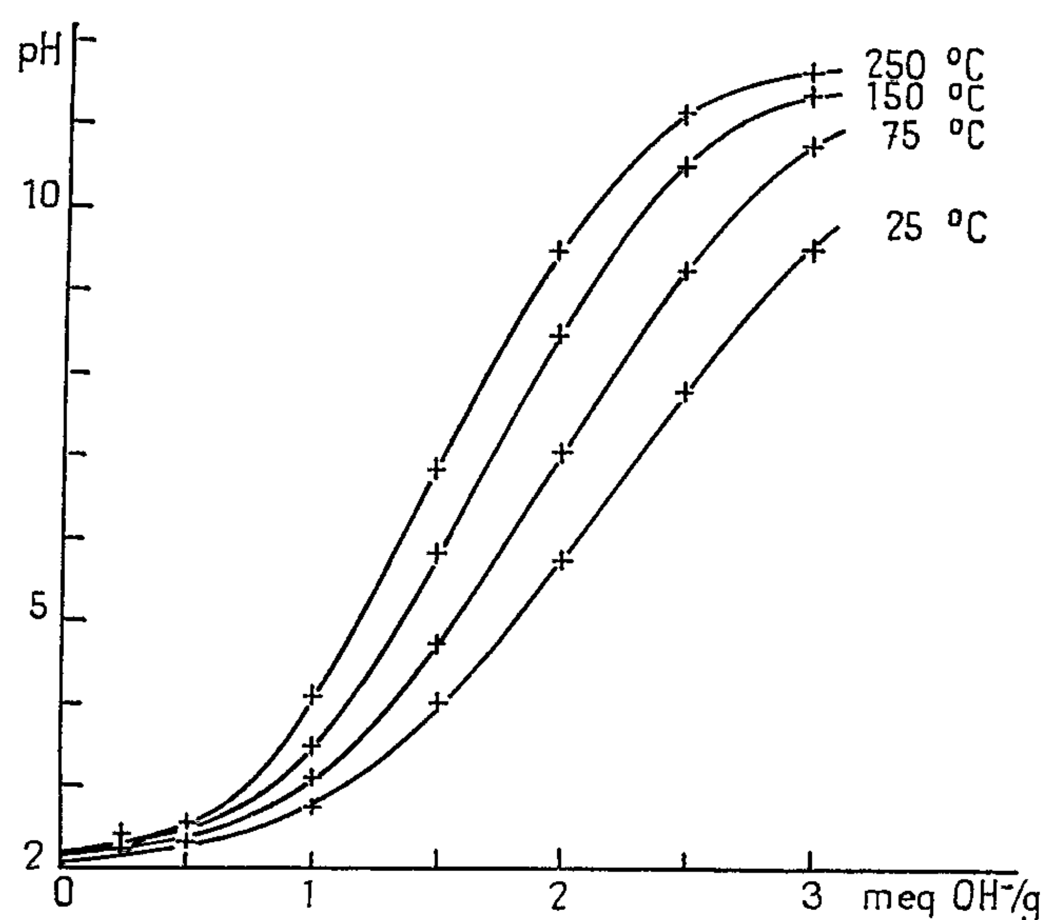


Fig. 1.

($NaOH$ 0,1 N + $NaCl$ 0,1 N) d'échantillons séchés à différentes températures et où le rapport Sb(V)/Zr(IV) initial valait 3/1. Plus la température de séchage est élevée, plus la capacité de l'échantillon correspondant, à un pH

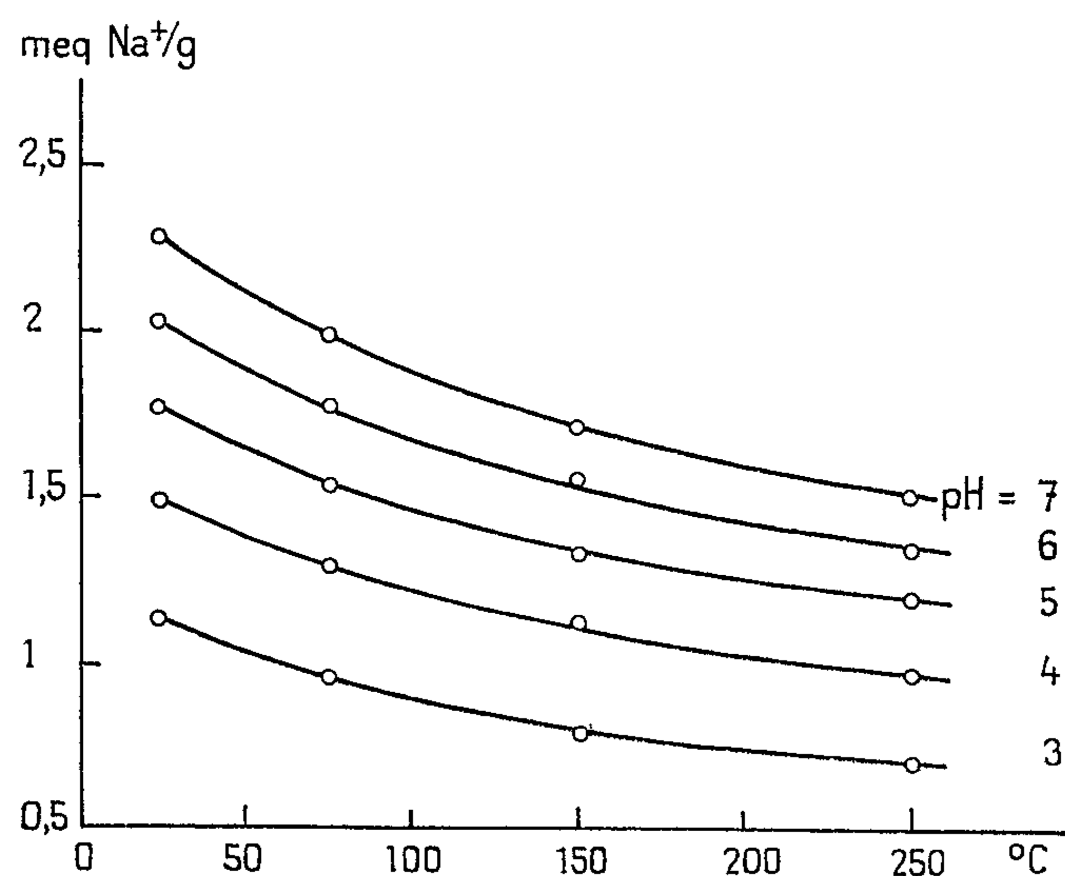


Fig. 2.

donné, est faible. Cependant, cette diminution de capacité n'est pas trop importante comme l'indique le tableau ci-dessous (capacité des différents échantillons à pH 7) (*fig.* 2) :

	Température de séchage (°C).						
	25.	50.	75.	100.	150	200.	250.
Capacité (méquiv/g)......	2,30	2,14	2,00	1,87	1,71	1,62	1,54

Par ailleurs, une température de séchage élevée accroît l'insolubilité du produit et semble augmenter la sélectivité vis-à-vis des différents cations; cette perte de capacité n'est donc pas forcément un défaut. Il faut choisir l'échantillon correspondant le mieux à l'utilisation qu'on veut en faire

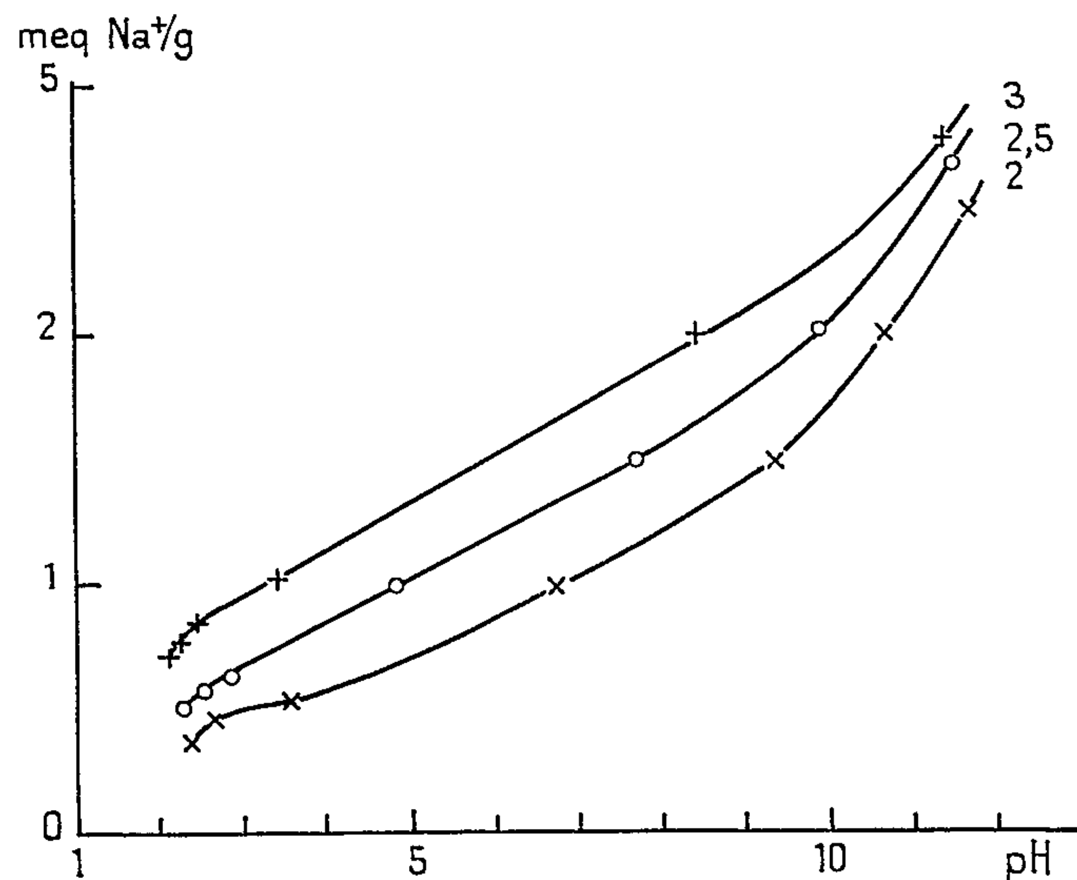


Fig. 3.

(la température de séchage semble jouer ici un rôle analogue au pourcentage de divinylbenzène introduit dans les résines organiques du type copolymères styrène-divinylbenzène sulfonés : elle influe sur la réticulation).

Influence du rapport Sb(V)/Zr(IV). — Nous avons préparé des échantillons avec les rapports Sb(V)/Zr(IV) suivants :

$$\frac{\mathrm{Sb(V)}}{\mathrm{Zr(IV)}} = \frac{2}{1}, \quad \frac{2,5}{1}, \quad \frac{3}{1}, \quad \frac{4}{1} \qquad \text{(rapport des nombres d'atomes).}$$

Les caractéristiques physiques des composés obtenus restent comparables [sauf la densité qui croît avec le rapport Sb(V)/Zr(IV)].

Par contre, les propriétés échangeuses, et en particulier la capacité, sont meilleures pour les composés à forte teneur en Sb(V).

Sur la figure 3, on a tracé les courbes de saturation des échantillons séchés à 150°C et avec les rapports

$$\frac{\mathrm{Sb(V)}}{\mathrm{Zr(IV)}} = \frac{2}{1}, \quad \frac{2,5}{1}, \quad \text{et} \quad \frac{3}{1}.$$

Nous nous trouvons donc en présence d'un produit particulièrement intéressant, pour un échangeur minéral, puisque, en faisant varier sa composition et la température de séchage, il semble qu'on puisse jouer à la fois sur sa capacité et surtout sur sa sélectivité vis-à-vis des différents cations.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) S. E. Bresler, In. D. Sinochkin et coll., *Radiokhimija*, S. S. S. R., 1, n° 5, 1959, p. 507-513.
(2) E. A. C. Crouch, J. A. Corbett et H. H. Willis, *A. E. R. E.*, C/R 2325.
(3) K. A. Kraus et H. O. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, n° 1, 1956, p. 694.
(4) K. A. Kraus et H. O. Phillips, *O. R. N. L.*, 3320, 1962, p. 81-82.
(5) K. A. Kraus et H. O. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, n° 11, 1962, p. 2267-2268.

(*École Centrale des Arts et Manufactures,*
Département des Radioéléments, C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption chimique réversible du soufre sur les faces* (111), (100) *et* (110) *de l'argent à différentes températures.* Note (*) de Mme **Françoise Cabané-Brouty** et M. **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le tracé des isothermes d'adsorption chimique réversible du soufre sur les faces simples de l'argent effectué à différentes températures permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques liées à ce processus.

Nous avons donné dans une Note précédente les premiers résultats concernant l'étude de la chimisorption réversible du soufre sur l'argent monocristallin réalisée dans des mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène [1]. Nous avons en particulier établi à 400°C sur les faces d'orientations simples (111), (100) et (110) les isothermes d'adsorption qui matérialisent les états d'équilibre obtenus lorsqu'on fait varier la composition de la phase gazeuse. Ces trois courbes présentent pour des rapports pH_2S/pH_2 supérieurs à $2{,}5.10^{-3}$ un palier commun correspondant à la saturation de la surface; elles se différencient, par contre, très nettement pour des concentrations plus faibles en sulfure d'hydrogène.

Nous avons poursuivi cette étude par des expériences effectuées à différentes températures (350 et 450°C) dans des conditions expérimentales analogues. L'ensemble des résultats est représenté sur les figures 1, 2, 3.

On remarque que la forme des isothermes varie peu avec la température mais semble spécifique de l'orientation cristalline du métal. La valeur maximale obtenue pour chacune des faces est indépendante de la température; elle peut donc être considérée, ainsi que nous l'avions admis précédemment, comme caractéristique de la formation d'une monocouche. Nous avons confirmé également le fait que la valeur maximale est peu influencée par l'orientation de la face étudiée. On note cependant que cette valeur est légèrement plus faible pour la face (110). Si l'on veut donc déterminer de façon rigoureuse l'origine du facteur limitatif à saturation, il est nécessaire de ne pas rejeter entièrement des considérations d'ordre cristallographique. Les taux de recouvrement τ ont été déterminés en rapportant les valeurs trouvées pour chacune des faces à la valeur maximale qui lui est propre.

Dans des atmosphères relativement pauvres en sulfure d'hydrogène, une adsorption sélective sur des imperfections cristallines risque de se produire et d'affecter ainsi les valeurs obtenues dans le domaine des faibles taux de recouvrement. Nous avons noté en particulier que la présence de marches liée à l'orientation réelle des surfaces utilisées semble jouer dans certains cas un rôle appréciable. Une étude est actuellement en cours sur des faces présentant des écarts variables par rapport aux orientations

simples, afin de préciser ce point particulier. Ces écarts étant de l'ordre de 1° à 2° sur les faces utilisées pour la détermination des isothermes, il nous a paru préférable de ne pas tenir compte des valeurs correspondant aux faibles taux de recouvrement pour le calcul des chaleurs d'adsorption.

La partie moyenne des isothermes (25 % < τ < 80 %) pour lesquelles nous avons adopté en abscisse une échelle logarithmique, est sensiblement

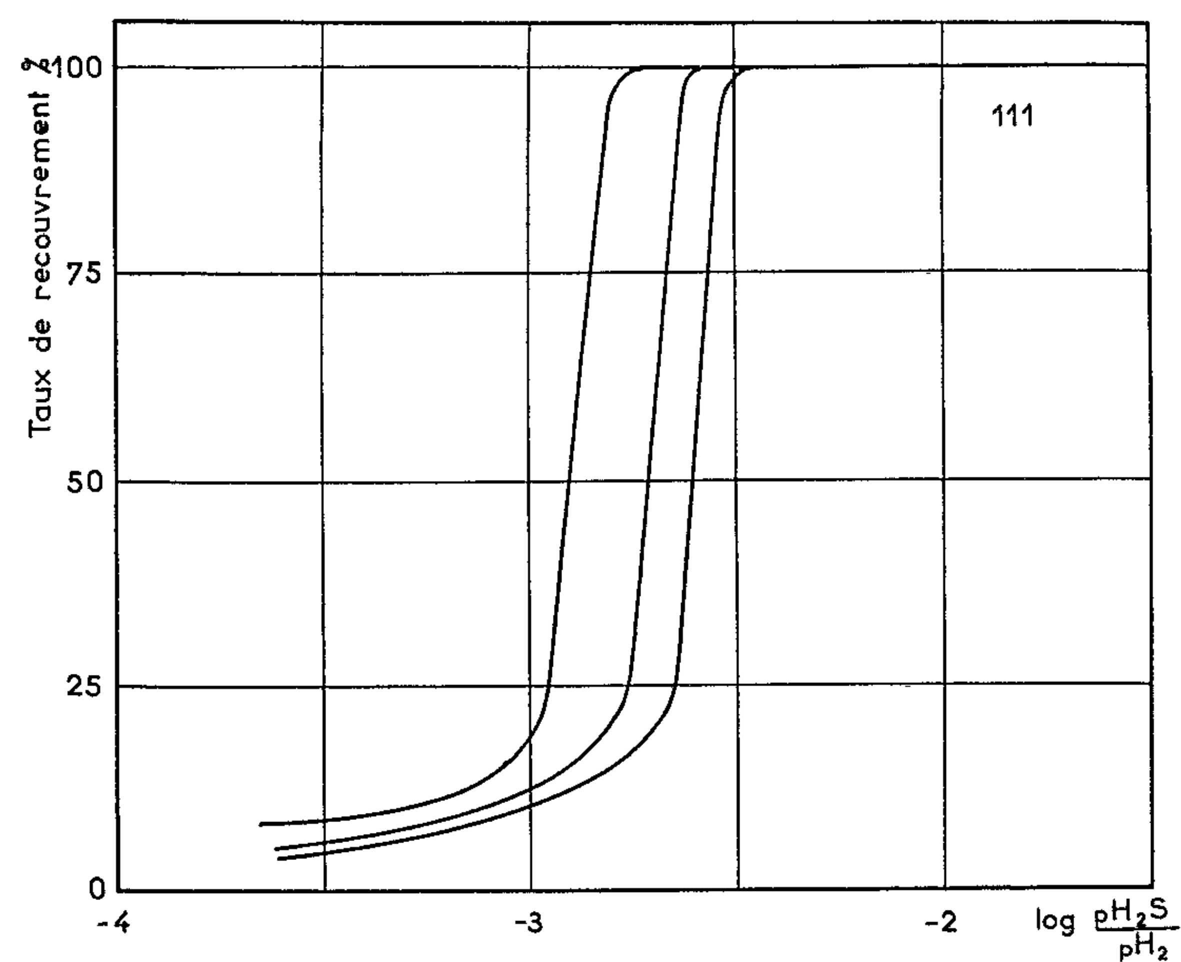


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption réversible du soufre sur la face (111) de l'argent à différentes températures.

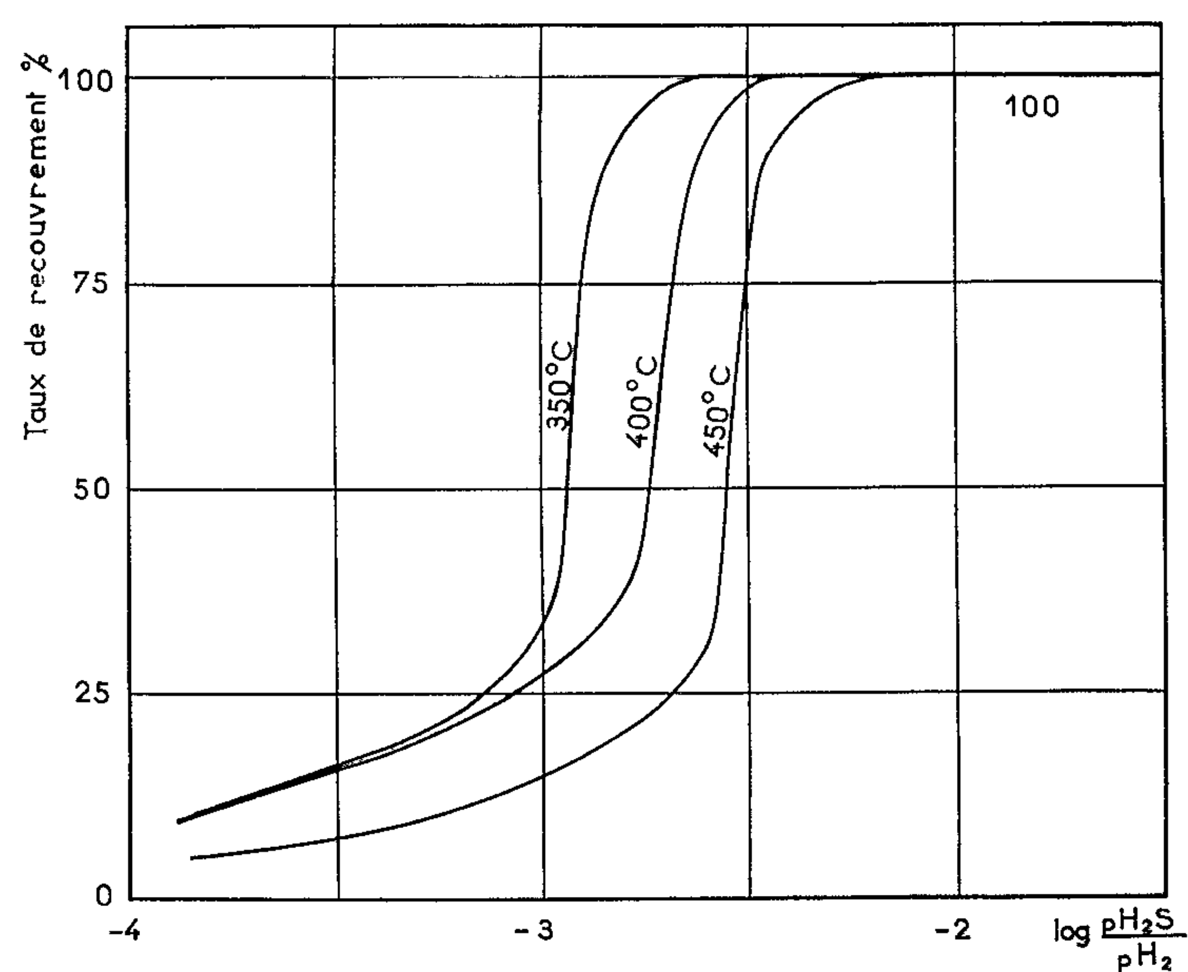
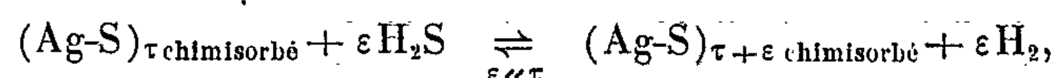


Fig. 2. — Isothermes d'adsorption réversible du soufre sur la face (100) de l'argent à différentes températures.

linéaire. En appliquant la relation de Van't Hoff à l'équilibre de chimisorption représenté par



$$(\text{Ag-S})_{\tau\,\text{chimisorbé}} + \varepsilon H_2S \underset{\varepsilon \ll \tau}{\rightleftharpoons} (\text{Ag-S})_{\tau+\varepsilon\,\text{chimisorbé}} + \varepsilon H_2,$$

on obtient la chaleur d'adsorption ΔH pour différentes valeurs de τ.

Pour les faces (111) et (100) on obtient des valeurs de ΔH indépendantes du taux de recouvrement :

$$\Delta H(111) = -6\,\text{kcal.mole}^{-1}, \qquad \Delta H(100) = -8\,\text{kcal.mole}^{-1}.$$

Pour l'orientation (110) la chaleur d'adsorption diminue de façon proportionnelle lorsque le taux de recouvrement augmente, mais demeure supérieure en valeur absolue aux valeurs trouvées pour les faces (111) et (100). Pour $\tau = 50\,\%$, elle est de -12 kcal. mole^{-1}.

Ces résultats qui permettent d'atteindre pour la première fois les données thermodynamiques de la chimisorption du soufre sur l'argent montrent que la chaleur d'adsorption est d'autant plus élevée que la face étudiée est de moins grande densité et soulignent le comportement particulier de la face (110) par comparaison avec les faces (111) et (100).

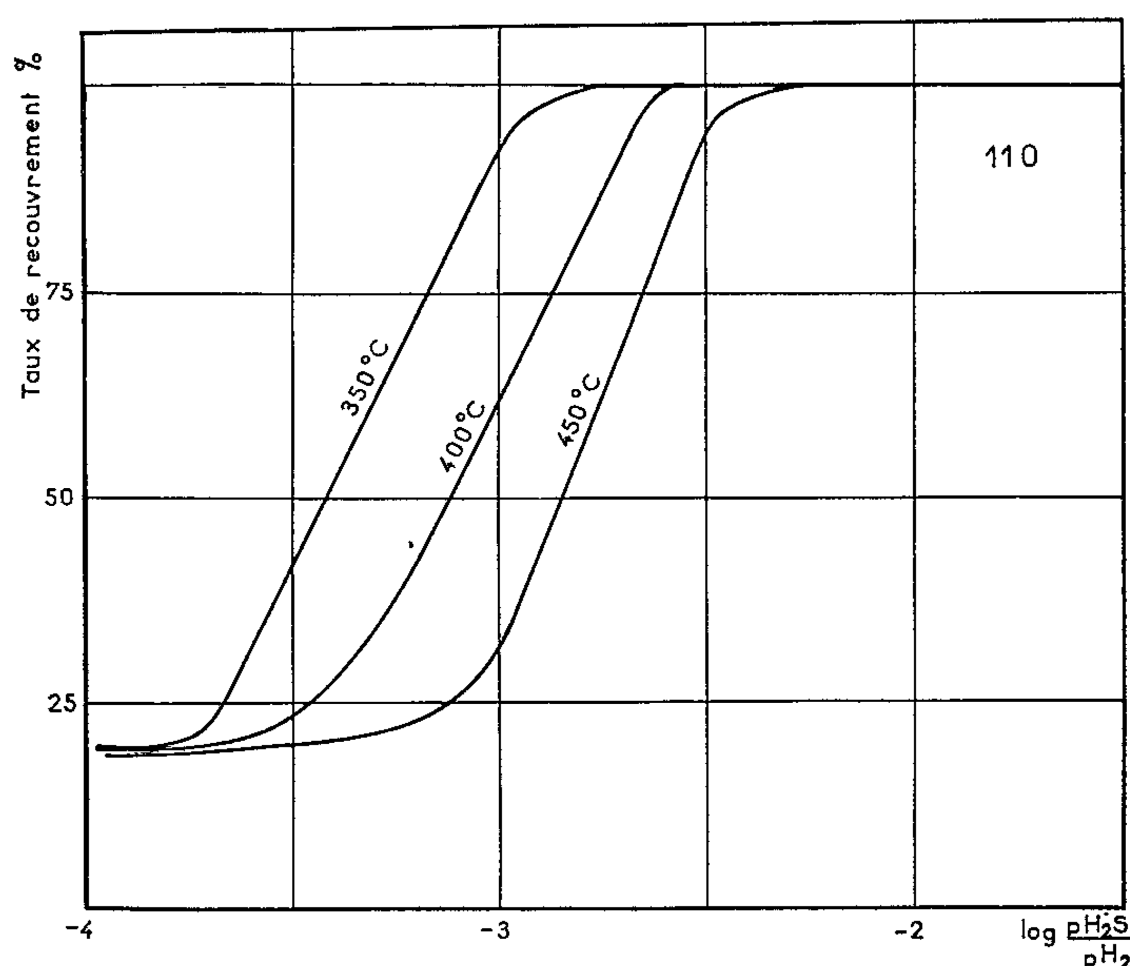


Fig. 3. — Isothermes d'adsorption réversible du soufre sur la face (110) de l'argent à différentes températures.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) F. Cabané-Brouty et J. Oudar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5428.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur l'adsorption chimique réversible du soufre sur l'argent.* Note (*) de M. **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Je crois utile de souligner l'exceptionnel intérêt des résultats expérimentaux obtenus par Mme F. Cabané-Brouty et J. Oudar (1), résultats dont nous avions été amenés à prévoir (2), lorsqu'ils furent entrepris, les conséquences très générales. Les méthodes utilisées par les Auteurs ont permis, en effet, de tracer pour la première fois dans des conditions strictement réversibles, les isothermes d'adsorption chimique d'un élément gazeux à la surface d'un métal doué d'une haute affinité pour cet élément. La voie est ainsi ouverte pour la détermination directe et par conséquent indépendemment de toute hypothèse, des grandeurs thermodynamiques fondamentales qui caractérisent la formation des couches monoatomiques superficielles dans de multiples systèmes gaz-métal. Il est superflu de rappeler à ce sujet le caractère discutable des raisonnements qui faisaient reposer la détermination de ces grandeurs sur les données cinétiques, seules disponibles antérieurement.

D'autre part, la spécificité des interactions gaz-métal sur les diverses faces cristallines, mise en évidence par la comparaison des isothermes décrites dans cette Note ainsi que dans celle qui la précédait, démontre l'existence dans certains domaines de concentration d'une adsorption sélective liée à l'orientation cristallographique. Ainsi se trouve justifiée, au moins dans son principe, l'hypothèse que nous avions formulée initialement avec J. Moreau [(3), (4)], suivant laquelle une telle sélectivité aurait été responsable des phénomènes de recristallisation superficielle (striation) des métaux soumis aux hautes températures à l'action prolongée des atmosphères oxydantes ou sulfurantes raréfiées.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4003.

(2) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 1960, p. 203.

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1571 et 242, 1956, p. 1724.

(4) *Acta Met.*, 10, 1962, p. 901.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isothermes d'adsorption de krypton sur différents graphites exfoliés.* Note (*) de MM. **Xavier Duval** et **André Thomy**, transmise par M. Georges Champetier.

L'exfoliation du graphite par dissociation thermique de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique a permis d'améliorer l'homogénéité de sa surface. La variation de l'homogénéité de la surface de plusieurs graphites en fonction de leur degré d'exfoliation a été étudiée par adsorption de krypton à 77,4°K.

Quand la surface d'un graphite croît par exfoliation, l'isotherme tend rapidement vers une forme limite qui est la même dans tous les cas. Cette isotherme présente jusqu'à cinq marches à des pressions relatives en bon accord avec celles qu'on peut calculer au moyen de l'équation de Singleton et Halsey.

L'adsorption à basse température sur le graphite de certains gaz, comme le méthane [1] ou le krypton [2], conduit à des isothermes dites à marches présentant des parties verticales auxquelles correspondent des adsorptions à pression pratiquement constante. Ces parties verticales traduisent des changements de phase successifs dans le film adsorbé qui se produisent sur les plans hexagonaux du réseau graphitique. La quantité de gaz adsorbé à une pression constante dans une marche, notamment dans la première, est d'autant plus importante, pour un graphite donné, que le rapport de sa surface hexagonale à sa surface totale est plus proche de l'unité, c'est-à-dire que l'homogénéité de sa surface est plus grande.

Cette homogénéité a été accrue par dissociation thermique du composé graphite-chlorure ferrique. On obtient ainsi une exfoliation du graphite ayant pour effet d'augmenter sa surface au bénéfice de celle des plans de base de ses feuillets.

Trois graphites différents ont été exfoliés à des températures comprises entre 900 et 1500°C : un graphite naturel de Madagascar, un graphite purifié vers 2 800°C provenant de la dissociation au four électrique de carbure de silicium, un graphite pyrolytique (Raytheon). La variation de l'homogénéité de leur surface en fonction de leur degré d'exfoliation a été étudiée par adsorption de krypton à 77,4°K. Les résultats obtenus sont les suivants :

L'accroissement de la surface est d'autant plus important que la température d'exfoliation est plus élevée. A 1500°C, les surfaces sont multipliées par un facteur de l'ordre de 100.

Quel que soit le graphite exfolié, l'isotherme présente à une pression relative toujours comprise entre 0,03 et 0,04 un point anguleux délimitant deux portions de droite de pentes nettement distinctes. Nous désignons ce point par la lettre B (*fig.* 1), car il marque probablement la saturation de la première couche adsorbée. Nous l'avons choisi comme repère pour la comparaison des isothermes entre elles. Les quantités adsorbées V ont donc été systématiquement rapportées à la quantité V_B adsorbée au point B.

Il résulte de l'étude comparative des isothermes que pour des degrés d'exfoliation croissants, l'isotherme tend rapidement vers une forme limite qui est la même dans tous les cas. En effet, les isothermes d'adsorption de krypton sur sept échantillons différents de graphites exfoliés à partir des trois graphites considérés se confondent, aux erreurs d'expérience près, en une même courbe désignée par I_0 (*fig.* 1 et 2). (On peut observer

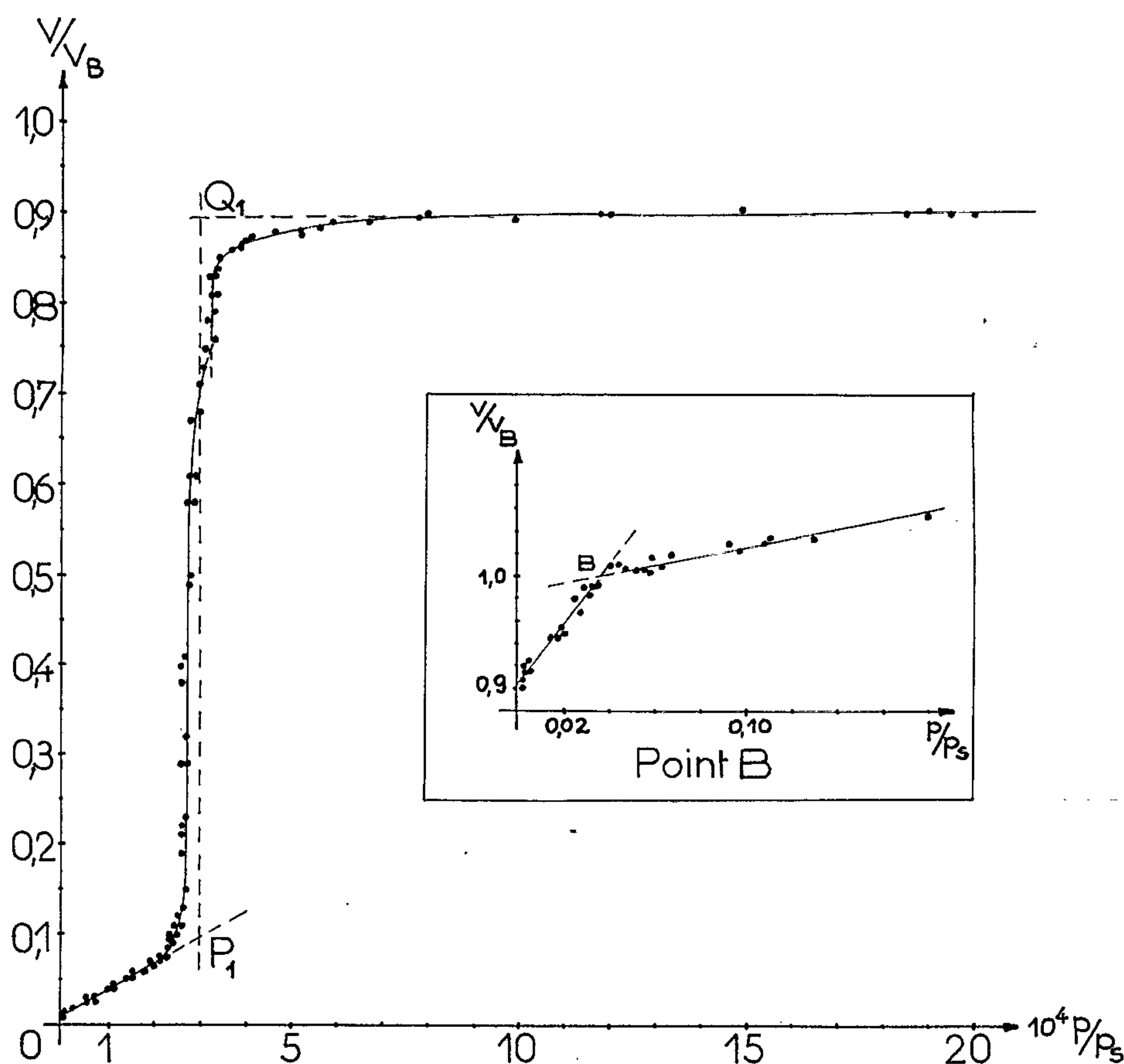


Fig. 1. — Isotherme I_0 d'adsorption à 77,4°K de krypton sur différents graphites exfoliés. Première marche. Point B.

sur la figure 1 un décrochement dans la partie supérieure de la marche. Ce décrochement n'est pas le fait d'erreurs expérimentales; son interprétation est en cours d'étude).

On peut donc considérer que l'écart entre cette isotherme limite I_0 et l'isotherme qui traduirait l'adsorption de krypton à 77,4°K sur un plan graphitique hexagonal idéal (sans impuretés ni défauts de structure) est probablement de l'ordre de la précision de nos mesures. Il est d'ailleurs remarquable que I_0 présente avec netteté jusqu'à cinq marches correspondant à cinq changements de phases intéressant respectivement les cinq premières couches de krypton adsorbé. Les parties verticales des marches se situent à des pressions relatives en bon accord avec celles

qu'on peut calculer au moyen de l'équation de Singleton et Halsey ([3]). En outre, la hauteur de la première marche ([4]) est égale à 0,80 alors qu'elle est de 0,60 pour le graphite naturel et de 0,70 pour le graphite de dissociation de SiC et le graphite pyrolytique non exfoliés.

L'adsorption de méthane sur les mêmes graphites exfoliés conduit à des résultats analogues à ceux qu'on obtient avec le krypton en ce qui concerne l'existence d'un point B, le nombre et la netteté des marches.

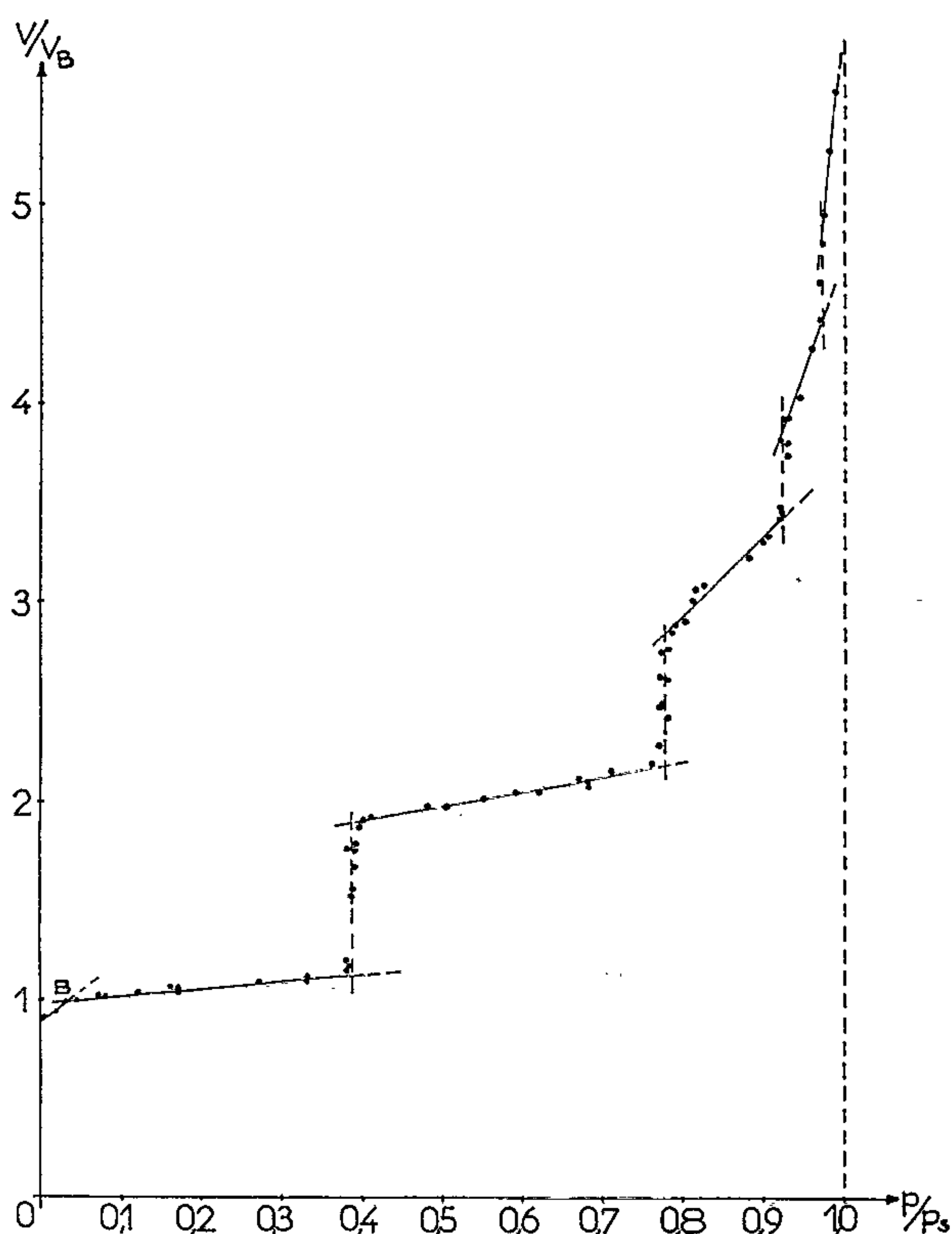


Fig. 2. — Isotherme I_0 complète d'adsorption à 77,4°K de krypton sur différents graphites exfoliés.

On serait donc en présence de graphites dont la surface pourrait être considérée comme homogène. De tels échantillons permettraient d'éprouver les théories de l'adsorption physique dans un cas idéalement simple. En outre, la connaissance de I_0 rend possible l'évaluation par adsorption du degré d'hétérogénéité de la surface d'un graphite donné.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1363.
([2]) J. H. Singleton et G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 330 et 1011; C. H. Amberg, W. Spencer et R. A. Beebe, *Can. J. Chem.*, 33, 1955, p. 305-313; H. Clark, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1068.
([3]) J. H. Singleton et G. D. Halsey, *Can. J. Chem.*, 33, 1955, p. 184-192.
([4]) La hauteur de la $n^{ième}$ marche est prise égale à la longueur du segment $P_n Q_n$ de la droite $p/p_s = p_n/p_s$ délimité par les deux paliers adjacents, p/p_s étant la pression relative.

(*Université de Nancy, Faculté des Sciences de Nancy, 1, rue Grandville, Nancy.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Généralisation dans le cas d'un champ sinusoïdal de la relation de Onsager pour les diélectriques.* Note (*) de M. **Jean Barriol**, présentée par M. Georges Champetier.

La relation de Onsager pour les diélectriques est généralisée au cas d'un champ électrique sinusoïdal. Dans l'exemple du bromobenzène, la relation obtenue redonne très approximativement le diagramme semi-circulaire de Cole et Cole.

La relation classique de Onsager a été établie pour un champ électrique statique. Sa généralisation au cas d'un champ périodique n'est pas immédiate. La méthode la plus simple ([1]), consistant à reprendre la même formule en introduisant la permittivité complexe ε^*, conduit à la relation

$$\frac{(\varepsilon^* - n^2)(2\varepsilon^* + n^2)}{\varepsilon^*} = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + n^2)}{\varepsilon_0}\,\frac{1}{1 + i\omega\tau}.$$

Il est bien connu que cette formule ne permet pas une représentation acceptable des résultats expérimentaux, et nous nous proposons de reprendre le détail du raisonnement de Onsager pour préciser le point litigieux qui échappe, lors de la simple substitution de ε^* à ε. Il nous semble que la difficulté tient au fait que le champ effectif $\vec{F}$ agissant sur une molécule doit être considéré comme somme de deux termes, l'un $\vec{F}_1$, ayant la fréquence du champ appliqué $\vec{E}$, alors que l'autre, $\vec{F}_0$ exprimant la réaction du dipôle doit être pris constant. Nous sommes alors conduit à remplacer la relation habituelle ([2]) :

$$\vec{F} = \vec{C} + g\vec{m},$$

où

$$\vec{C} = \frac{3\varepsilon^*}{2\varepsilon^* + 1}\vec{E},$$

désigne le champ de cavité, et

$$g = \frac{2(\varepsilon^* - 1)}{a^3(2\varepsilon^* + 1)},$$

le facteur du champ de réaction du dipole total $\vec{m}$, par

$$\vec{F} = \vec{F}_0 + \vec{F}_1,$$

avec

$$\vec{F}_0 = g_0\vec{m}_0 \quad \text{et} \quad \vec{m}_0 = \vec{\mu} + \alpha\vec{F}_0,$$

d'où

$$\vec{F}_0 = \frac{\vec{\mu}}{1 - g_0\alpha}, \qquad \vec{F}_1 = \vec{C} + g\vec{m}_1 \qquad \text{et} \qquad \vec{m}_1 = \alpha\vec{F}_1 = \frac{\alpha\vec{C}}{1 - g\alpha}.$$

Dans ces relations, α désigne la polarisabilité de la molécule, supposée isotrope.

Le couple orientant le moment a pour expression

$$\vec{\Gamma} = \vec{F} \wedge \vec{\mu} = \vec{F}_1 \wedge \vec{\mu} = \frac{\alpha}{1 - g\alpha} \vec{C} \wedge \vec{\mu}.$$

On en déduit la valeur du moment moyen qui s'écrit, compte tenu des phénomènes de relaxation régis par le temps de relaxation τ, qui est en principe indépendant de la fréquence ν du champ appliqué ($\omega = 2\pi\nu$). Il vient ainsi

$$\overline{\mu} = \frac{C}{3kT(1 - g\alpha)} \frac{\mu^2}{1 + i\omega\tau}.$$

La polarisation P est calculable à partir du moment électrique moyen, de valeur :

$$\overline{m} = \overline{m}_0 + m_1,$$

avec

$$\overline{m}_0 = \frac{\overline{\mu}}{1 - g_0\alpha} \qquad \text{et} \qquad m_1 = \frac{\alpha C}{1 - g_1\alpha}.$$

Le calcul se poursuit comme dans la méthode classique, en exprimant la polarisation $P = (\varepsilon^* - 1)\,\dot{E}/4\pi = N\overline{m}$. On utilise l'expression

$$1 - g\alpha = \frac{3(2\varepsilon^* + n^2)}{(2\varepsilon^* + 1)(n^2 + 2)},$$

et l'on calcule la polarisabilité à partir de la relation de Clausius-Mossotti

$$\frac{4\pi N\alpha}{3} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Il vient ainsi

$$\frac{(\varepsilon^* - n^2)(2\varepsilon^* + 1)}{\varepsilon^*(n^2 + 2)} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT(1 - g_0\alpha)(1 + i\omega\tau)}.$$

Il reste à choisir la valeur de g_0 qui définit le champ de réaction d'un dipôle constant en grandeur, mais de direction variable. La théorie du rotateur, tant quantique que classique ([3]), montre que seuls les états où le dipôle est peu mobile apportent une contribution notable à la polarisation d'orientation. Nous proposons de la sorte de calculer g_0 à partir de la permittivité statique ε_0, ce qui conduit en définitive à la relation

$$\frac{(\varepsilon^* - n^2)(2\varepsilon^* + 1)}{\varepsilon^*(n^2 + 2)} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT} \frac{(2\varepsilon_0 + 1)(n^2 + 2)}{(2\varepsilon_0 + n^2)(1 + i\omega\tau)}.$$

Pour : $\omega = 0$, on retrouve la relation classique de Onsager. L'élimination de μ conduit à la forme équivalente :

$$\frac{(\varepsilon^* - n^2)(2\varepsilon^* + 1)}{\varepsilon^*} = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)(2\varepsilon_0 + 1)}{\varepsilon_0} \frac{1}{1 + i\omega\tau}.$$

Le calcul de ε', ε'' en fonction de ω s'effectue par approximations en utilisant les coordonnées polaires : $\varepsilon' = \rho \cos\theta$, $\varepsilon'' = \rho \sin\theta$. Dans le cas du bromobenzène, où nous avons effectué ce calcul, le diagramme

de Cole et Cole ne s'écarte pas d'une manière significative du demi-cercle classique sur lequel les points expérimentaux (4) se placent à la précision de l'expérience.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) J. Barriol, *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, 1957, p. 66.

(2) J. Barriol, *ibid.*, § 10, Gauthier-Villars, 1957.

(3) J. Barriol, *ibid.*, Gauthier-Villars, 1957, p. 130.

(4) F. F. Bos, *Thèse*, Leiden, 1958.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de l'auto-association et de la complexation des amines aliphatiques secondaires.* Note (*) de Mme **Nicole Souty** et M. **Bernard Lemanceau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'effet de l'autoassociation ou de la complexation des amines sur le déplacement chimique du proton du groupement amine a été peu étudié : la raison semble être la grande difficulté à s'assurer de la pureté du produit dont dépendent la forme et la position de la raie NH [(1), (2), (3)].

Nous avons été limités dans le choix des amines par l'opacité des spectres dans un grand domaine de concentrations et dans le choix des solvants : apparition d'un précipité dans les mélanges amine-tétrachlorure de carbone et amine-chloroforme [(4) à (7)].

Les couples exploités sont : pipéridine-cyclohexane; diethylamine-cyclohexane; pipéridine-acétone; pipéridine-dioxane; pipéridine-triéthylamine.

Les solvants ont été desséchés sur tamis moléculaire « Linde », les amines distillées sur hydrure de calcium et les spectres réalisés à l'aide d'un spectrographe Trüb-Taüber (25 MHz), la référence interne étant le tétraméthylsilane.

Les constantes d'équilibre relatives aux fractions molaires et les perturbations du proton du groupe —NH associé ont été calculées à l'aide des relations précédemment établies [(8), (9)] en supposant que le proton en bout de chaîne résonne à la même fréquence que le proton libre. S'il n'en est pas ainsi, le calcul s'applique encore au cas monomère-dimère ouvert; le déplacement δ_A calculé est alors la somme des déplacements chimiques du proton associant et du proton terminal.

Dans tous les cas, les déplacements chimiques du proton aminique du composé infiniment dilué par rapport à celui du composé pur sont inférieurs à $1 \cdot 10^{-6}$.

1. *Dilution de la pipéridine et de la diéthylamine dans le cyclohexane* (*fig.* 1). — Les courbes théoriques tracées dans l'hypothèse de Mecke (10) rendent assez bien compte du phénomène expérimental dans tout le domaine de fractions molaires alors que celles tracées dans l'hypothèse monomère-dimère ne satisfont aux courbes expérimentales que pour les fractions molaires comprises entre 0 et 0,2. Le calcul de la répartition des polymères permet cependant de constater que les chaînes longues sont peu nombreuses. Nous avons rassemblé les valeurs des constantes d'équilibre et des perturbations dans le tableau suivant.

	Pipéridine.		Diéthylamine.	
	K_A.	$-\delta_A.10^6$.	K_A.	$-\delta_A.10^6$.
(*a*)...................	0,66	3,36	1	1,77
(*b*)...................	0,66	1,68	1	0,88
(*c*)...................	2,37	1,16	2,75	0,67

(*a*) hypothèse monomère-dimère ouvert; (*b*) monomère-dimère fermé; (*c*) hypothèse de Mecke.

Si l'autoassociation est certaine, les données physicochimiques actuelles ne permettent pas de préciser la nature et la répartition des polymères à toute concentration.

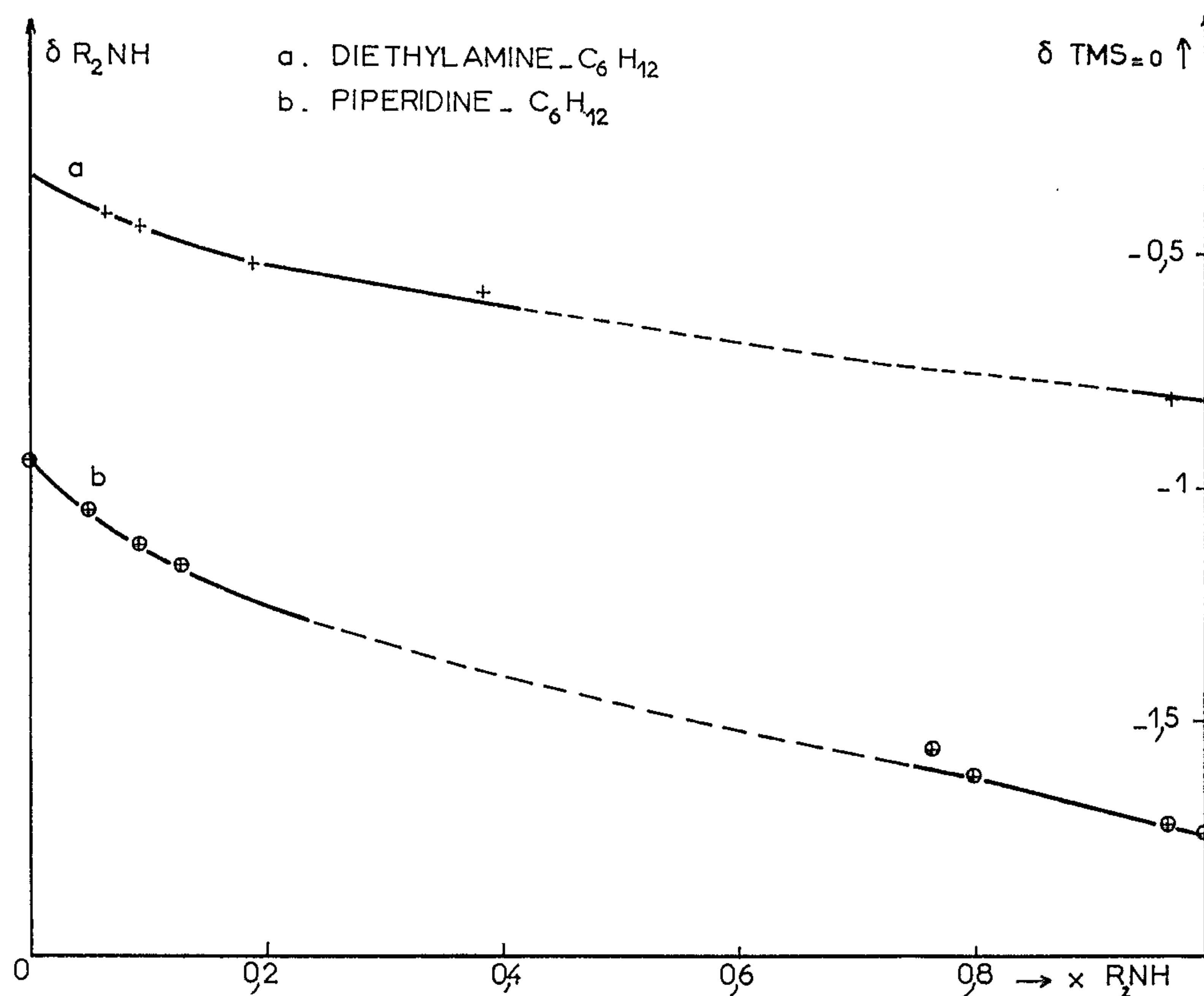


Fig. 1.

2. *Complexation de la pipéridine.* — Les déplacements chimiques de la pipéridine infiniment diluée dans un solvant « basique » par rapport à la pipéridine pure sont très faibles (*fig.* 2).

Un calcul approché permet d'exploiter la courbe pipéridine-acétone : on obtient $K_B = 0,45$ et $\delta_B = -2,56$. Les valeurs qui satisfont au mieux à la courbe pipéridine-TEA sont $K_B = 1$ et $\delta_B = -1,16$.

3. *Cas des mélanges pipéridine-tétrachlorure de carbone et pipéridine-chloroforme.* — Le but de cette étude était de vérifier la validité de l'hypothèse selon laquelle le proton en bout de chaîne résonne à la même fréquence

que le proton monomère. Nous pensons que si la résonance du proton terminal d'une chaîne est différente de celle du monomère il doit en être de même pour le proton du groupe amine du complexe amine-chloroforme.

Nous avons pu tracer les courbes de dilution correspondantes; elles ont toujours été reproductibles. Cependant ces courbes ont une forme très différente de celle de la courbe de dilution pipéridine-cyclohexane.

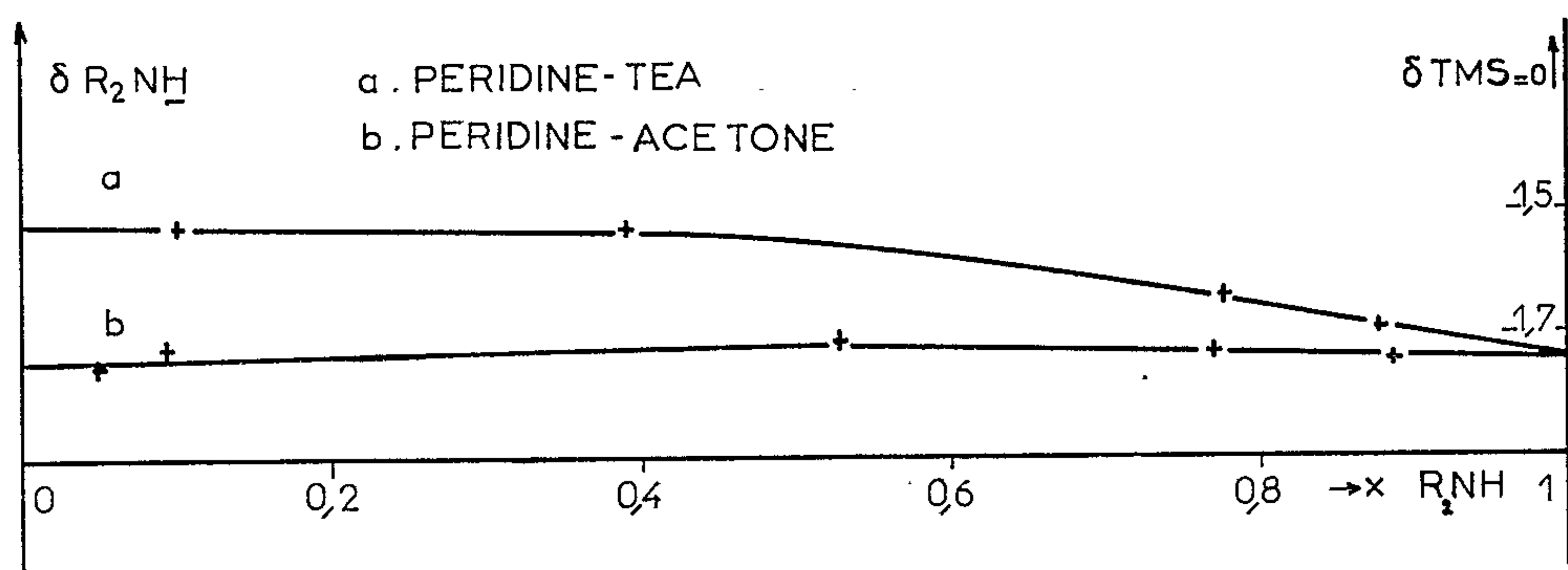


Fig. 2.

De plus, les limites pour $x_a^0 \to 0$ du déplacement chimique sont inférieures à celles observées dans le mélange pipéridine-cyclohexane (*fig.* 3).

Dans le mélange pipéridine-tétrachlorure de carbone, il peut y avoir un début de réaction aux faibles fractions molaires en amine (au bout d'un certain temps, il apparaît un précipité que nous avons identifié,

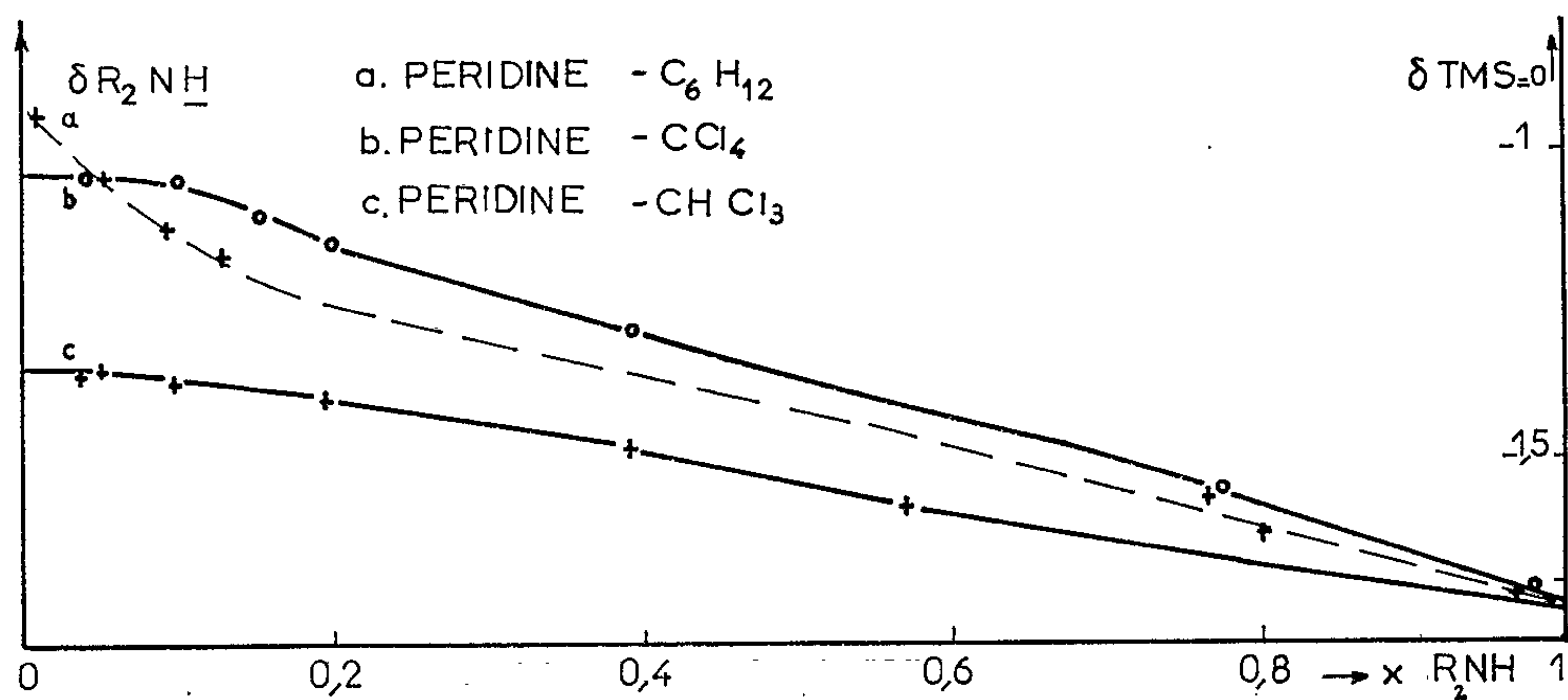


Fig. 3.

en accord avec d'autres auteurs [(4) à (7)], à du chlorure de pipéridinium); il y a alors échange entre les protons de l'ion et celui de la pipéridine; il en résulte une raie de résonance à une fréquence plus basse.

Si l'on attribue l'écart entre les déplacements chimiques à la dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone et dans le chloroforme à la différence des fréquences de résonance du proton du groupe amine complexé au chloroforme et du proton de l'amine monomère, un calcul approché

tenant compte d'une éventuelle perturbation du proton de l'amine par le chloroforme, permet d'obtenir un ordre de grandeur de cette perturbation : $-0{,}5 \cdot 10^{-6}$. Il nous semble donc possible que le proton terminal d'une chaîne formée par liaisons hydrogène soit perturbé.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) H. WEITKAMPF et F. KORTE, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2896.
(2) J. FEENEY et L. H. SUTCLIFFE, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 118.
(3) Mme CL. GIESSNER-PRETTRE, *Thèse*, Paris, 1963.
(4) R. F. COLLINS, *Chem. and Ind.* (London), 1957, p. 704.
(5) R. W. FOSTER, *Chem. and Ind.* (London, 1960, p. 1354.
(6) D. P. STEVENSON et G. M. COPPINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, p. 149.
(7) H. WILLIAMS, *Chem. and Ind.* (London), 1960, p. 900.
(8) C. LUSSAN, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1100-1118.
(9) N. SOUTY, *Thèse Docteur-Ingénieur*, 1964.
(10) R. MECKE, *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 161.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux, Gironde.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel. Étude de la polarisation chimique dans le cas d'une désactivation rapide et spontanée du dépolarisant.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Saveant** et **Élio Vianello**, présentée par M. Paul Pascal.

Les courbes courant-potentiel sont calculées en fonction des constantes de la réaction chimique et des autres paramètres expérimentaux dans les cas d'un transfert électronique réversible ou totalement irréversible.

La résolution théorique récente du problème de la polarisation chimique en régime de variation linéaire du potentiel dans le cas de plusieurs schémas réactionnels importants [(1) à (5)] fournit les premiers éléments d'un ensemble de critères permettant d'utiliser la méthode chronoampérométrique à variation linéaire de potentiel à l'étude des mécanismes d'électrode complexes, dans la mesure où l'application de ces critères rend possible l'identification des réactions chimiques, étapes de ces mécanismes. Dans le cas de réactions antécédentes ou parallèles au transfert électronique, la valeur des constantes de vitesse peut, de plus, être déterminée [(2), (5)]. Malgré l'importance des réactions d'ordre supérieur à 1, particulièrement dans le domaine de l'électrochimie organique, les schémas réactionnels étudiés jusqu'à présent concernent, à une exception près [(3), (6)], des réactions du premier ordre. Nous considérons ici une réaction de désactivation d'ordre m quelconque précédant le transfert électronique :



la réaction chimique est supposée rapide et très déplacée, à l'équilibre vers la forme inactive P.

La diffusion étant considérée comme linéaire et semi-infinie, les concentrations C_O et C_R des substances O et R sont solutions du système

$$0 = D_O \frac{\partial^2 (C_O^0 - C_O)}{\partial x^2} - k (C_O^0 - C_O)^m, \qquad \frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}$$

(k, constante de vitesse de la désactivation; D_O, D_R, coefficients de diffusion de O et R).

— Conditions initiales :

$$C_O(x, 0) = C_O^0, \qquad C_R(x, 0) = C_R^0.$$

— Conditions aux limites :

$$C_O(\infty, t) = C_R^0, \qquad C_R(\infty, t) = C_O^0, \qquad D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$$

auxquelles il faut ajouter la loi régissant le transfert électronique, compte tenu de la relation de variation linéaire de potentiel :

$$E(t) = E_i - vt$$

E, potentiel de l'électrode; E_i, potentiel initial; v, vitesse de balayage).

Dans le cas d'un transfert électronique réversible :

$$C_O(o, t) = C_R(o, t) \exp\left(\frac{nF}{RT}\right)[E(t) - E_n]$$

(n, nombre d'électrons échangés; E_n, potentiel normal du couple O/R).

On montre alors aisément que le problème se réduit à la résolution de l'équation intégrale

$$y^{\frac{2}{m+1}}(\xi) = 1 - \exp(\xi + u) - \pi^{-\frac{1}{2}} \exp(-\xi) \int_{-u}^{\xi} y(\eta)\,(\xi - \eta)^{-\frac{1}{2}}\,d\eta,$$

la densité de courant j s'introduisant par l'intermédiaire de la fonction

$$y = \frac{j}{\left(\frac{2}{m+1}\right)^{\frac{1}{2}} n F D_O^{\frac{1}{2}} K^{\frac{m+1}{2m}} C^{\frac{m+1}{2m}}}$$

et le potentiel par la variable

$$\xi = -\frac{nF}{RT}[E - E_n] + \frac{1}{2}\ln\frac{D_R}{D_O} - \ln\left[\left(\frac{2}{m+1}\,\frac{RT}{nF}\right)^{\frac{1}{2}} v^{-\frac{1}{2}} k^{\frac{1}{2}} K^{\frac{m-1}{2m}} C^{\frac{m-1}{2m}}\right],$$

η est une variable d'intégration, u est la valeur de $-\xi$ pour le potentiel initial, on la suppose suffisamment grande pour que la courbe intensité-potentiel n'en dépende plus. K est la constante d'équilibre de la réaction et C la concentration analytique de P introduite dans la solution.

Les courbes intensité-potentiel se présentent sous la forme de vagues à palier qu'on peut caractériser essentiellement par la hauteur j_∞ de ce palier et la valeur du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$:

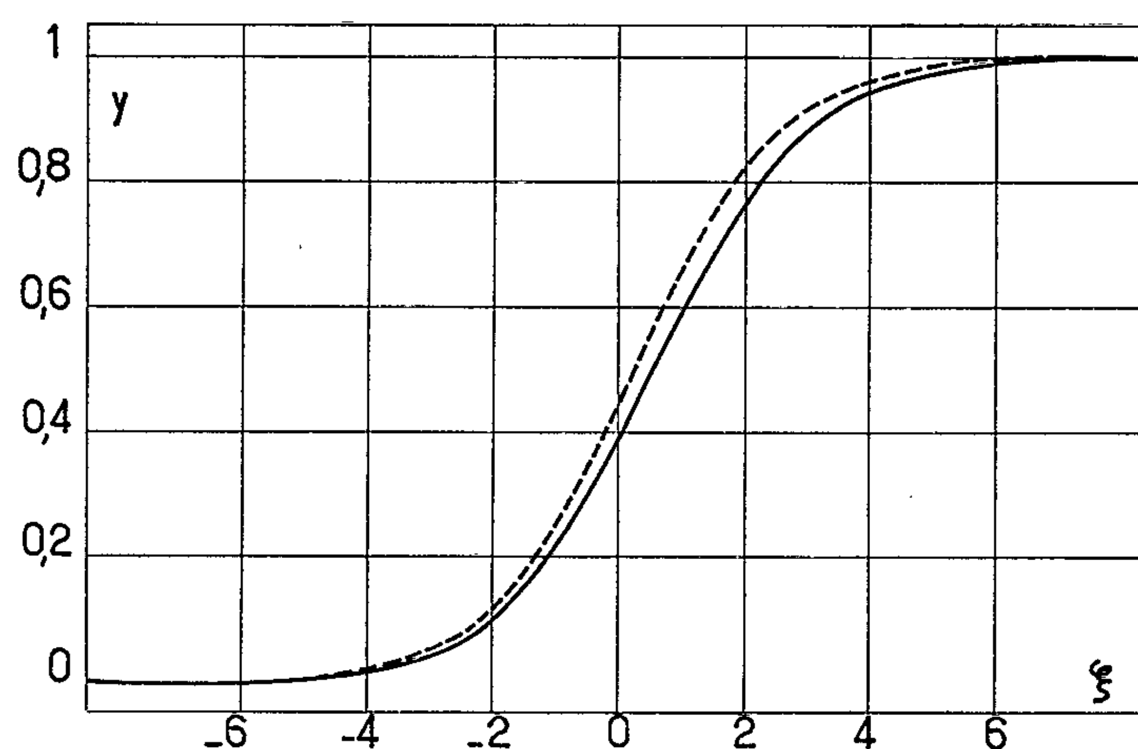
$$j_\infty = \left(\frac{2}{m+1}\right)^{\frac{1}{2}} n F D_O^{\frac{1}{2}} K^{\frac{m+1}{2m}} k^{\frac{1}{2}} C^{\frac{m+1}{2m}},$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E_n - \frac{RT}{nF}\xi_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_R}{D_O} - \frac{RT}{2nF}\ln\frac{2}{m+1}\,\frac{RT}{nF}$$
$$- \frac{RT}{2nF}\ln k - \frac{m-1}{2m}\,\frac{RT}{nF}\ln K + \frac{RT}{2nF}\ln v - \frac{m-1}{2m}\,\frac{RT}{nF}\ln C.$$

Le critère principal d'existence de la réaction étudiée est donc la présence d'un palier indépendant de la vitesse de variation du potentiel. De plus, le potentiel de demi-vague varie linéairement avec $\log v$, anodiquement pour une augmentation de v, de $(30/n)$ mV par unité de $\log v$ à 25°C. L'ordre de la réaction peut être déterminé en examinant la variation de la hauteur de palier avec la concentration initiale de P ou celle du potentiel de demi-vague avec log C : il se déplace cathodiquement de $(30/n)$ $(m - 1)/m$ mV par unité de log C à 25°C. La mesure de la hauteur du palier conduit à la détermination de la constante de vitesse k pourvu que la constante d'équilibre K soit connue (celle-ci peut, d'ailleurs, être déterminée

par la méthode électrochimique considérée si φ peut être augmenté suffisamment par rapport à k pour qu'un régime de diffusion soit atteint). k ainsi mesuré et $\xi_{1/2}$ ayant été calculé pour la valeur de m envisagée, la mesure de $E_{1/2}$ conduit à la détermination du potentiel normal du couple O/R.

Si $m = 1$: on retrouve un cas de « courant cinétique pur » déjà étudié ([2]), la courbe $y(\xi)$ correspondante est représentée sur la figure. La hauteur du palier est alors proportionnelle à la concentration initiale de P, le potentiel de demi-vague en est indépendant et $\xi_{1/2} = 0,24$.



Variation du courant exprimé par la fonction y avec le potentiel exprimé par la variable ξ.
- - - - - réaction du 1er ordre;
——— réaction du 2e ordre.

Si $m = 2$: la hauteur du palier n'est plus proportionnelle à la concentration initiale de P : elle varie comme $C^{3/4}$ [résultat analogue à celui déjà obtenu en polarographie classique ([7])], le potentiel de demi-vague varie linéairement avec log C de $(15/n)$ mV par unité de log C à 25°C. La courbe $y(\xi)$ est représentée sur la figure et $\xi_{1/2} = 0,57$ [pour la méthode de calcul numérique, *voir* ([6])].

Si, maintenant, on suppose que le transfert électronique est totalement irréversible, les résultats obtenus précédemment restent valables en ce qui concerne le palier qui, dans un cas comme dans l'autre, correspond à une concentration du dépolarisant nulle à l'électrode. La forme des courbes intensité-potentiel et donc le potentiel de demi-vague sont, par contre, différents. La loi du transfert électronique s'exprime par l'équation

$$j = n\mathrm{F}C_0(0, t)\, k_j^0 \exp\left[-\alpha \frac{n\mathrm{F}}{\mathrm{RT}} \mathrm{E}(t)\right]$$

(k_j^0, constante de vitesse du transfert électronique; α, coefficient de transfert).

La fonction y, liée à la densité du courant de la manière définie précédemment, s'exprime en fonction de ξ^*

$$\xi^* = -\alpha \frac{nF}{RT} E(t) - \ln \left[\left(\frac{2}{m+1} \right)^{\frac{1}{2}} k^{\frac{1}{2}} k_f^{0-1} K^{\frac{m-1}{2m}} C^{\frac{m-1}{2m}} D_0^{\frac{1}{2}} \right]$$

par l'équation

$$y^{\frac{2}{m+1}} + y \exp(-\xi^*) = 1,$$

le potentiel de demi-vague est donc défini par

$$E^*_{\frac{1}{2}} = -\frac{RT}{\alpha n F} \xi^*_{\frac{1}{2}} - \frac{RT}{2\alpha n F} \ln \frac{2}{m+1} + \frac{RF}{\alpha n F} \ln \frac{k_f^0}{D_0^{\frac{1}{2}}} - \frac{RT}{2\alpha n F} \ln k$$
$$- \frac{m-1}{2m} \frac{RT}{\alpha n F} \ln K - \frac{m-1}{2m} \frac{RT}{\alpha n F} \ln C.$$

Il est indépendant de la vitesse de balayage, mais varie en général avec la concentration initiale de $(30/\alpha n)$ $(m-1)/m$ mV par unité de ln C à 25°C. La détermination de k ayant été effectuée en mesurant la hauteur du palier (en supposant K connu), l'étude du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration initiale permettra de connaître les paramètres α et k_f^0 du transfert électronique à condition que $\xi^*_{1/2}$ ait été calculé, sauf dans le cas $m = 1$, où le potentiel de demi-vague ne varie pas avec la concentration. Ce cas correspond d'ailleurs à un schéma réactionnel qui a déjà été étudié ([4]). Pour $m = 2$, on montre aisément que $\xi^*_{1/2} = 0{,}301$.

De manière plus générale, quelle que soit la loi du transfert électronique, les observations précédentes concernant l'existence du palier et sa hauteur restent valables pourvu que la vitesse de ce transfert s'accroisse indéfiniment quand le potentiel devient de plus en plus négatif, ce qui est presque toujours le cas dans la pratique. Le potentiel de demi-vague est alors fonction des paramètres de la réaction chimique en même temps que de ceux du transfert électronique.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

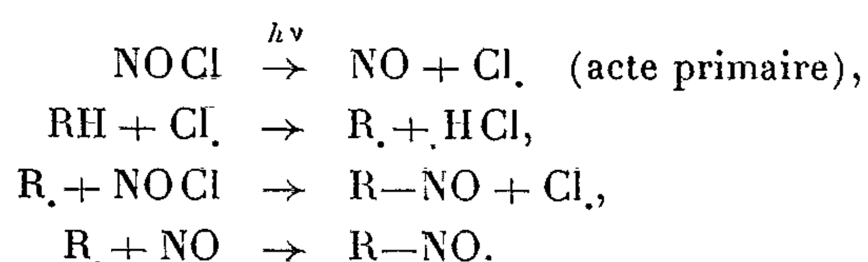
([1]) J. M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Adv. in Polarography*, 1960, p. 367.
([2]) J. M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Electroch. Acta*, 8, 1963, p. 905.
([3]) J. M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2597.
([4]) R. S. NICHOLSON et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 205.
([5]) J. M. SAVEANT et E. VIANELLO, *Electroch. Acta* (sous presse).
([6]) J. M. SAVEANT et E. VIANELLO, en cours de publication.
([7]) J. KOUTECKY et V. HANUS, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 20, 1955, p. 126.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e
et *Instituto di Chimica Fisica dell' Universita e Centro*
per lo Studio della Polarografia,
via Loredan 4, Padova, Italie.)

PHOTOCHIMIE. — *Un actinomètre à chlorure de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Pierre Baumgartner**, **André Deschamps** et **Claude Roux-Guerraz**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous décrivons un actinomètre utilisant la dissociation photochimique de NOCl en phase gazeuse, d'un emploi très commode pour la détermination des rendements quantiques en nitrosation photochimique.

La nitrosation photochimique par le chlorure de nitrosyle peut se résumer brièvement par la suite de réactions



$$\mathrm{NOCl} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{NO} + \mathrm{Cl}^{\cdot} \quad \text{(acte primaire)},$$
$$\mathrm{RH} + \mathrm{Cl}^{\cdot} \rightarrow \mathrm{R}^{\cdot} + \mathrm{HCl},$$
$$\mathrm{R}^{\cdot} + \mathrm{NOCl} \rightarrow \mathrm{R{-}NO} + \mathrm{Cl}^{\cdot},$$
$$\mathrm{R}^{\cdot} + \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{R{-}NO}.$$

Dans le but de déterminer le rendement quantique de cette réaction, nous avons été amenés à mesurer l'énergie lumineuse efficace absorbée dans un réacteur de nitrosation de forme et de dimensions données, dans des conditions de concentration en NOCl et d'éclairement définies.

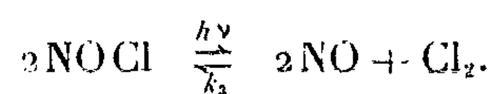
Les actinomètres chimiques ne sont généralement valables que pour d'étroits domaines de longueurs d'ondes. Or dans le cas de la nitrosation, l'acte primaire est la rupture de la liaison NO—Cl dont l'énergie est de 38 kcal. Ceci implique que toute lumière de longueur d'onde inférieure à 7 500 Å est théoriquement efficace. L'utilisation de la dissociation photochimique de NOCl en phase gazeuse comme système actinométrique présente dans ce cas particulier plusieurs avantages :

— Son rendement quantique déterminé par G. B. Kistiakowsky par les méthodes absolues est égal à 2 et est constant dans le domaine de longueurs d'ondes intéressant (3 500-6 500 Å) [1].

— Le fait que l'acte primaire est le même dans le système actinométrique et dans les réactions de nitrosation permet d'atteindre directement le nombre d'einsteins réellement mis en œuvre dans la nitrosation. Il suffit de reproduire les mêmes conditions d'absorption dans le réacteur de nitrosation et dans la cellule actinométrique (le spectre de NOCl a la même forme en phase gazeuse qu'en solution dans la plupart des solvants).

Pratiquement la mesure est réalisée dans un tube thermostatisé contenant NOCl gaz sous une pression bien déterminée. Un capteur de pression protégé de la corrosion par une colonne de α-bromonaphtalène et préalablement étalonné permet l'enregistrement de la variation de pression due à la dissociation de NOCl en période d'éclairement et à la recombinaison

de NO et Cl_2 lors de la remise à l'obscurité (*fig.* 1). On obtient ainsi une courbe d'équilibre photostationnaire (*fig.* 2) correspondant à l'équilibre



$$2\,NOCl \underset{k_3}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} 2\,NO + Cl_2.$$

Un calcul simple permet de déterminer l'énergie lumineuse absorbée par unité de temps et de volume à partir de l'augmentation de pression ΔP

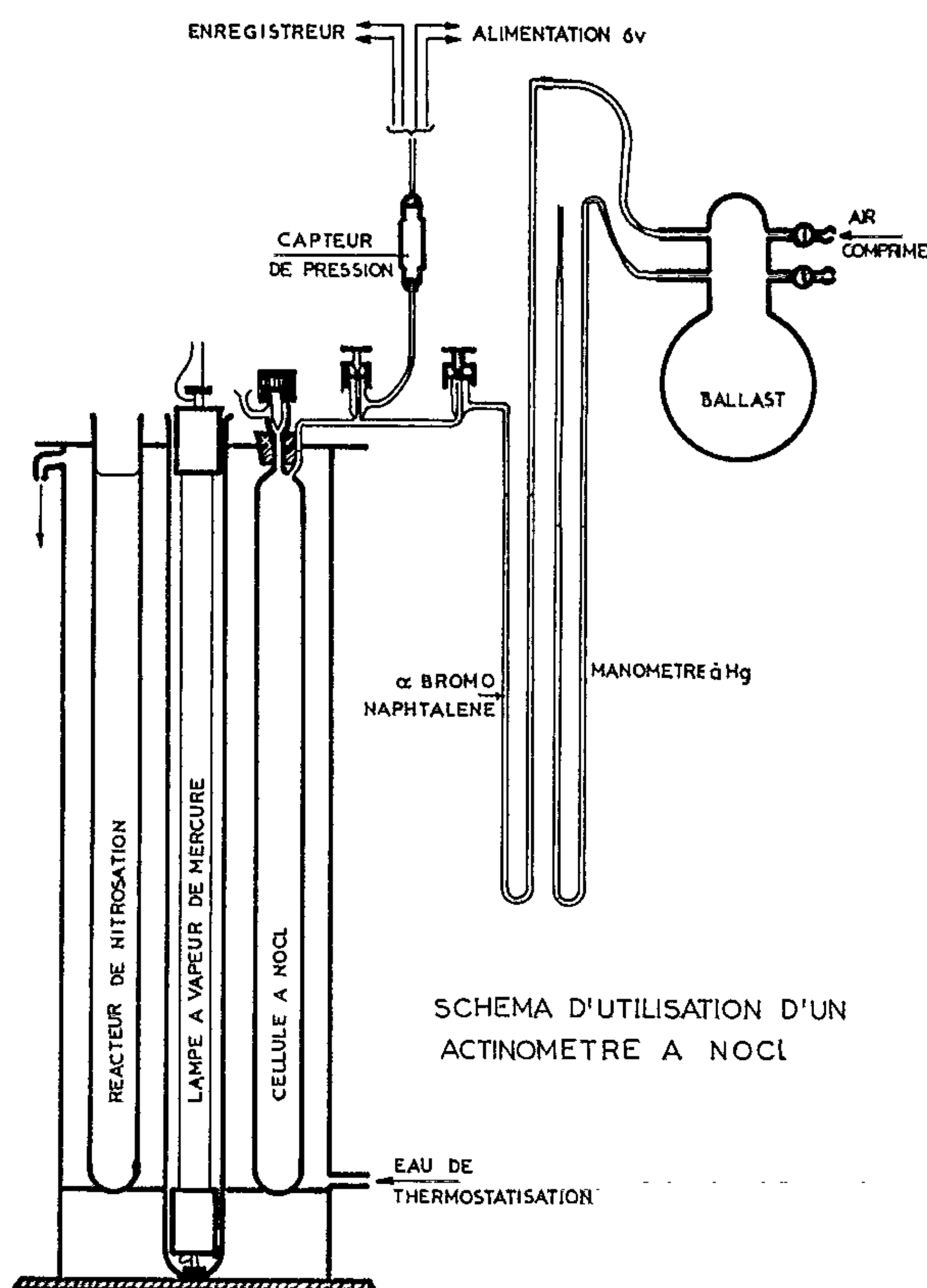


Fig. 1.

à l'équilibre où la vitesse de dissociation photochimique est égale à la vitesse de recombinaison thermique [2] :

$$I_{abs} = \frac{V_{photochimique}}{2} = 2\,k_3\,\frac{(\Delta P)^3}{R^3 T^3}.$$

La constante k_3 est déterminée par exploitation de la courbe de recombinaison.

La réaction de nitrosation dont on veut connaître le rendement quantique est étudiée simultanément dans un réacteur tubulaire de mêmes caractéristiques géométriques que le tube actinométrique et placé dans les mêmes conditions d'éclairement. La disparition de NOCl est suivie en fonction du temps par spectrophotométrie visible.

Dans le cas du cyclohexane nous avons obtenu les résultats suivants :

$$I_{abs} = 1,12 . 10^{-3} \text{ einsteins} . l^{-1} . mn^{-1},$$
$$\Phi_{nitrosation} = 1,48.$$

Le même appareil muni d'une cellule à NOCl cylindrique, orientable, a été utilisé pour mesurer l'énergie lumineuse solaire directement utilisable en nitrosation photochimique, résultat qui permettrait de calculer les performances d'un réacteur de nitrosation solaire. Une mesure effectuée

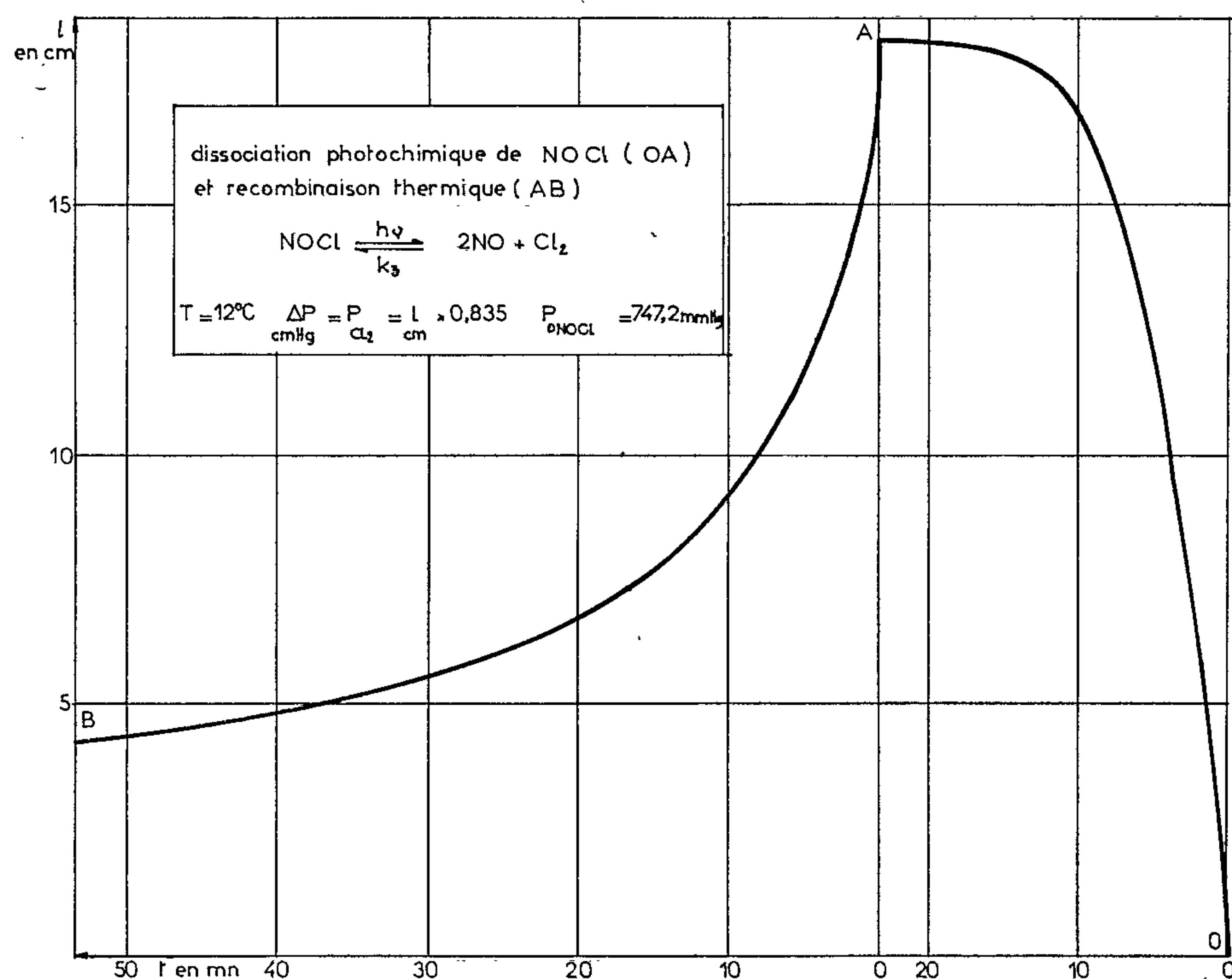


Fig. 2.

par une journée particulièrement ensoleillée du mois de juin, dans les conditions opératoires suivantes :

$$C_{NOCl} = 4,33 . 10^{-2} \text{ mole} . l^{-1},$$
$$\text{Épaisseur d'absorption} = 3,8 \text{ cm}$$

a fourni le résultat suivant :

$$I_{abs} = 4,5 \text{ einsteins} . m^{-2} . h^{-1}.$$

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 102-108.
(2) P. Duhaut et P. Baumgartner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10e série, 1959, p. 1540.

(*Institut Français du Pétrole,*
Département de Thermodynamique et Cinétique chimique appliquées,
4, avenue du Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution au processus de la corrosion des aciers inoxydables dans les solutions salines.* Note (*) de MM. **Eugène Herzog** et **Laszlo Bäcker**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de la corrosion des aciers inoxydables dans une solution de chlorure de sodium à 3 %, il se forme des produits de corrosion de compositions très différentes, qui jouent un rôle important dans le processus d'attaque.

Les aciers inoxydables, types 18 % Cr, 8 % Ni et 13 % Cr, s'attaquent lentement dans les solutions stagnantes de chlorure de sodium. Les conditions d'aération agissent sensiblement sur la vitesse et la répartition de l'attaque (ligne d'eau, surfaces en contact avec des corps isolants, etc). Cherchant à créer ces dissymétries, causes d'attaque, nous avons utilisé pour nos essais un assemblage que nous illustrons sur la figure 1. Dans le tableau I nous indiquons la composition des aciers étudiés.

En étudiant le mécanisme de la corrosion, nous avons cherché à connaître en premier lieu la composition chimique des produits de corrosion formés après une immersion de 300 jours dans une solution de NaCl à 3 % à la température ambiante. Deux sortes de produits ont été très facilement séparés, notamment :

a. produits détachés, tombés au fond du récipient;

b. produits adhérents, récupérés sur les filets, autour des joints, etc.

Les rouilles détachées et tombées au fond du récipient ne renferment que peu de chrome, contrairement à celles qui restent adhérer à la surface et dans lesquelles le rapport Cr/Fe correspond à celui du métal même, la variation du rapport Cr/Fe est, en effet, la suivante :

Acier n° 1 : métal, 0,149; rouille adhérente, 0,162; rouille détachée, 0,059.

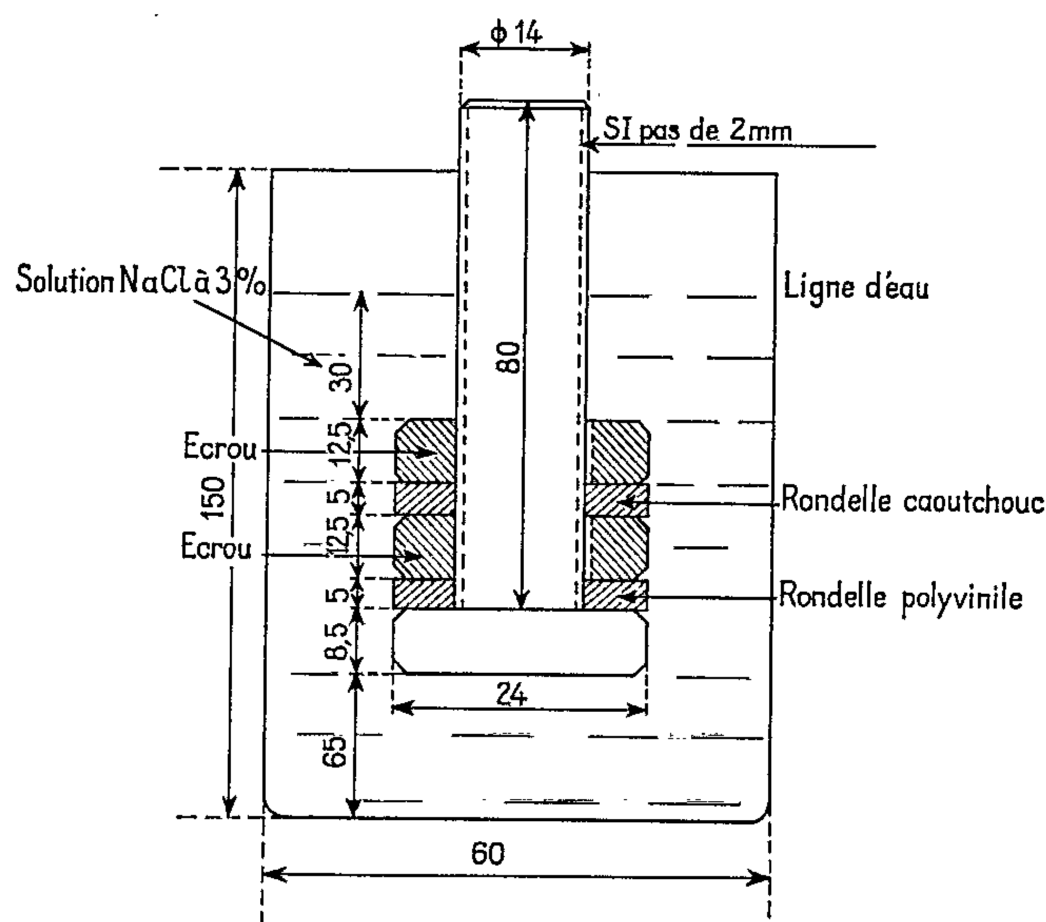
Acier n° 2 : métal, 0,259; rouille adhérente, 0,256; rouille détachée, 0,091.

Le comportement du nickel est opposé à celui du chrome : dans les produits récupérés au fond du récipient cet élément se trouve dans le même rapport Ni/Fe comme dans l'acier (0,139 contre 0,146) alors qu'il ne participe pas à la composition du dépôt adhérent (0,036). Notons encore que le manganèse suit à peu près le comportement du nickel.

Au cours de la dissolution de ces alliages, les ions de fer, nickel et manganèse traversent donc la première couche de rouille adhérente et se précipitent aux endroits plus éloignés de la solution qui est légèrement alcaline (pH $> 7,5$) sous forme d'oxydes hydratés de types $Fe_2O_3H_2O$ α et γ.

Par contre, les ions de chrome sont bloqués dans la première couche de rouille, adhérente à la surface, où le pH est moins élevé (< 7). Notons que la présence du chrome dans ces oxydes (allant jusqu'au rapport de 1 Cr_2O_3 pour 3 Fe_2O_3) provoque la variation des paramètres, notamment le rétrécissement de la maille.

Les mesures de potentiel confirment le rôle activant de ces dépôts riches en chrome : l'acier 18 % Cr-10 % Ni acquiert et conserve par exemple un potentiel positif (+ 0,05 V par rapport à l'électrode de l'hydrogène) sur échantillons peu rouillés, par contre pour les boulons fortement recouverts de produits de corrosion le potentiel est de —0,1 V. Avec l'acier à 13 % Cr nous avons observé une variation de (0,0 V) à (—0,20 V) en passant d'un échantillon peu corrodé à un échantillon recouvert de rouille.



Une démonstration du rôle anodique du métal recouvert de dépôts d'oxydes ressort également des essais de piles que nous avons constituées entre plaquette rouillées et non rouillées. L'acier n° 1 à l'état poli est la cathode, tandis que ce même acier, recouvert d'oxydes, joue le rôle d'anode. Le débit de cette pile est de 40 μA/cm² au moment de la fermeture du circuit, il diminue à 4 μA/cm² après 1 h d'essai.

Tableau I.

Composition chimique et traitements thermiques des aciers étudiés.

	C.	Mn.	Si.	P.	S.	Ni.	Cr.	Traitements.
N° 1.......	0,115	0,43	0,30	0,014	0,007	0,15	12,84	Normalisation (950 °C)
N° 2.......	0,05	1,12	0,27	0,016	0,006	10,20	18,11	Trempe eau (1150 °C)

Ces résultats nous conduisent à admettre qu'au cours du phénomène de corrosion, les différents ions du métal ne se comportent pas de la même manière. Après leur mise en solution la précipitation peut varier dans une mesure très large en relation avec le pH. Les ions de chrome dissous qui se retrouvent presque quantitativement sous forme de précipité dans une couche de rouille superficielle très adhérente, accélèrent la dissolution ultérieure du métal appauvri en cet élément. Le phénomène de « la corrosion par piqûres » de ces nuances d'acier, pourrait s'expliquer par la possibilité

d'un appauvrissement local en chrome du métal, où ce manque permet de créer une zone anodique. L'attaque se poursuit et s'accentue donc sous la couche de rouille formée qui joue ainsi le rôle d'une cathode.

Ce phénomène a été vérifié en absence de chrome aussi : une électrode de rouille compacte, obtenue par l'attaque longue (10 ans) d'un acier doux, dans une atmosphère saturée d'humidité, et constituée de $Fe_2O_3H_2O$ γ et Fe_2O_3 γ, donne avec l'acier n° 1 un palier de courant de 1,25 μA/cm^2 dans une solution de NaCl à 3 % (la force électromotrice est de 160 mV en circuit ouvert).

Dans une prochaine Note, nous montrerons l'importance des états de surface dans ces phénomènes, recoupant ces observations.

(Centre de Recherches des Aciéries de Pompey, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mesures d'énergie libérée au cours du recuit d'échantillons d'aluminium très pur écroui ou irradié à 78°K, et comparaison avec les variations de résistivité électrique.* Note (*) de MM. **Emmanuel Bonjour**, Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation d'un dispositif d'analyse thermique adapté aux basses températures permet de retrouver l'allure des courbes de recuit, déterminées par mesure de la résistivité électrique, et fournit des données quantitatives sur les phénomènes qui se produisent dans l'aluminium laminé ou irradié par les neutrons à 78°K.

Le dispositif d'analyse thermique utilisé a été réalisé par la Section P. C. B. T. du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble ([1]).

De conception originale dans sa mise en œuvre, cet appareil permet d'une part l'exploration continue des effets thermiques de — 196 à + 250°C, d'autre part la mesure quantitative de ceux-ci, sur enregistrement en fonction de la température, sans dépouillement de données expérimentales intermédiaires.

L'aluminium étudié ici est un métal purifié au Laboratoire de Vitry, par la méthode de la « zone fondue » [([2]), ([3])], dont la teneur globale en impuretés, déduite des mesures de résistivité électrique, est voisine de 3.10^{-6}. Après un recuit de plusieurs heures à 600°C, les échantillons subissent :

— soit un traitement d'irradiation par les neutrons à 78°K;

— soit un écrouissage par laminage à la même température.

Les échantillons irradiés ont été soumis, dans les dispositifs cryogéniques de la pile *Mélusine* du C. E. N. de Grenoble, aux doses suivantes :

$$1.10^{18}\ \text{n.r./cm}^2 \quad E > 1\ \text{MeV},$$
$$2,45.10^{18}\ \text{n.r./cm}^2 \quad E > 1\ \text{MeV}.$$

Le comptage est fait par détecteur à seuil nickel. Pour les essais sur le métal écroui, des prélèvements ont été laminés dans l'azote liquide, par passes croisées jusqu'à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 96\ \%$. Ils restent immergés dans l'azote liquide au cours des opérations ultérieures (découpage à l'emporte-pièce, fixation dans le calorimètre).

Les mesures calorimétriques, effectuées avec une vitesse de montée en température de 1,6°C/mn, ont donné les résultats suivants :

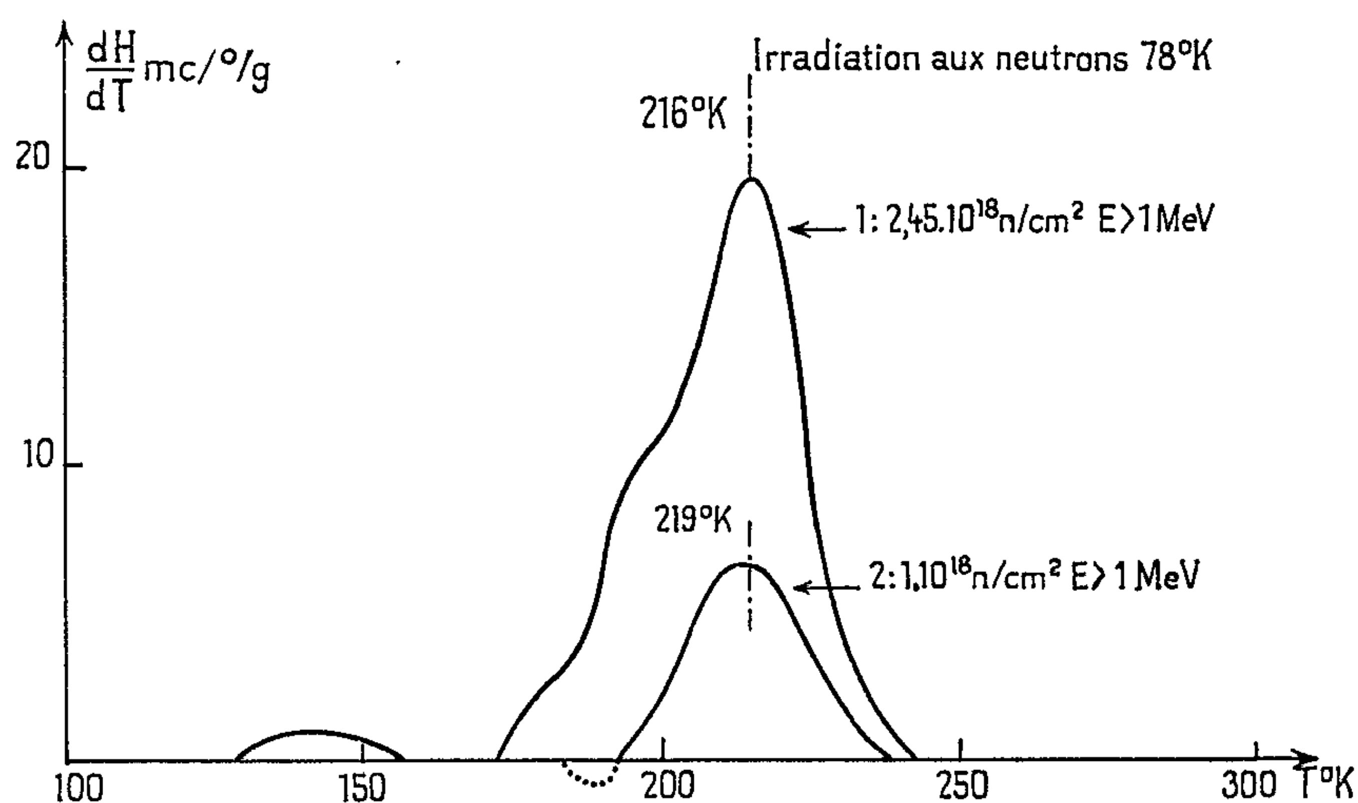
Échantillons irradiés (*fig.* 1). — On observe principalement un stade de recuit assez bien défini et centré vers 215-220°K. Pour la dose la plus forte, une très légère libération d'énergie apparaît autour de 140°K. Les énergies intégrées pour les deux doses étudiées sont :

$$H_1 = 598\ \text{mcal/g} \quad \text{pour } 2,45.10^{18}\ \text{n/cm}^2,$$
$$H_2 = 195\ \text{mcal/g} \quad \text{pour } 1.10^{18}\ \text{n/cm}^2.$$

L'énergie associée au faible dégagement d'énergie (vers 140°K) est de 13 mcal/g environ.

Lorsque la dose d'irradiation est suffisante pour que les effets thermiques soient supérieurs à la limite de sensibilité du calorimètre, on retrouve donc les deux pics de restauration précédemment mis en évidence, par mesures de résistivité électrique, dans des échantillons traités de façon analogue ([4]).

On recoupe également ici de façon satisfaisante le stade In 3 (213°K), observé par S. Ceresara ([5]), sur la restauration de la résistivité électrique



Énergie libérée
au cours du recuit d'échantillons d'aluminium irradiés dans les neutrons à 78°K, pour deux doses d'irradiation différentes.

après irradiation à 77°K, la vitesse moyenne des recuits isochrones (2 mn tous les 5°) correspondant sensiblement à celle que nous avons adoptée.

Abstraction faite d'une légère anomalie négative vers 190°K, probablement due à une désorption de gaz de la surface des échantillons, on peut faire les remarques suivantes :

1° Le profil du pic apparaît comme symétrique, sans sous-stade, en accord avec les résultats de restauration de résistivité pour les plus fortes doses.

2° On observe une quasi-proportionnalité des doses (rapport 2,45) avec d'une part les hauteurs de pic $(dH_1/dt)/(dH_2/dt) = 2,5$ et d'autre part les énergies intégrées $H_1/H_2 = 3$.

3° Un léger retard de la température du maximum d'énergie (219°K au lieu de 216°K) apparaît pour la plus faible dose.

Si l'on applique au stade principal une loi de cinétique exacte du second ordre, qui rend compte d'une fraction importante de la variation de résistivité (6), on peut écrire

$$\frac{dn}{dt} = -A \exp \frac{-\omega}{kT} n^2$$

où ω est l'énergie d'activation.

En supposant une proportionnalité rigoureuse entre énergie et concentration en défauts on a, au maximum du pic,

$$\omega = -\frac{2}{H} \frac{dH}{dT} kT^2 = 0,52 \text{ eV} \pm 0,06 \text{ eV}.$$

Cette valeur est en bon accord avec celle déduite des mesures de résistivité. On peut rapprocher ce stade des phénomènes de restauration présentant la même énergie d'activation, mis en évidence dans des échantillons laminés à basse température (7) ou trempés (8), et attribués à l'élimination d'un défaut lacunaire. Si l'on fait l'hypothèse qu'il s'agit de l'annihilation de lacunes individuelles, on peut déterminer leur concentration : la mesure calorimétrique de la quantité totale d'énergie libérée permet, par comparaison avec l'énergie de formation d'une lacune estimée à 0,77 eV [(9), (10)], d'évaluer la concentration à $2,97.10^{-4}$ pour la dose de 10^{18} n/cm^2. L'excès de résistivité observé dans ce cas (7.10^{-8} Ω.cm), conduit à un coefficient d'influence des lacunes de 2,4 $\mu\Omega$.cm/at. %, d'un ordre de grandeur en accord avec d'autres déterminations (10).

Échantillons laminés. — L'anomalie déjà mentionnée n'a permis ici une étude reproductible du profil du spectre qu'au-dessus de 220°K. Au-delà apparaît une libération d'énergie à une température légèrement inférieure à l'ambiante, dont la valeur intégrée représente approximativement $H = 400$ m cal/g. Ce stade correspond à la recristallisation du métal. La connaissance de l'énergie libérée au cours de la recristallisation, doit permettre de calculer une valeur de la vitesse de croissance des cristaux et de la comparer avec la vitesse déterminée par les observation micrographiques. D'autre part, cette énergie constitue une mesure plus directe du volume recristallisé que la résistivité électrique : celle-ci ne varie proportionnellement à la fraction de métal recristallisé qu'au début de la recristallisation, lorsque les nouveaux cristaux (bons conducteurs) sont de faibles dimensions et sans contact les uns avec les autres.

En conclusion, le dispositif d'analyse thermique à basse température utilisé permet de déterminer l'allure générale des phénomènes se produisant au cours des recuits consécutifs à un écrouissage ou à une irradiation. En outre, il est susceptible de fournir des données énergétiques précieuses, à la fois pour l'étude de l'élimination des défauts ponctuels et pour celle de la recristallisation.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) *Nouveau dispositif d'analyse thermique*, Rapport C. E. A. (en préparation).
(2) F. MONTARIOL, R. REICH, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.
(3) G. REVEL et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2101.
(4) C. FROIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5647.
(5) S. CERESARA, T. FEDERIGHI, D. GELLI et F. PIERAGOSTINI, *Il Nuovo Cimento*, 29, 1963, p. 1244.
(6) C. FROIS et O. DIMITROV, Communication n° 1 aux Journées d'Automne 1964 de la Société française de Métallurgie.
(7) C. FROIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 574.
(8) M. WINTENBERGER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2800.
(9) W. DE SORBO et D. TURNBULL, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 83.
(10) R. O. SIMMONS et R. W. BALLUFFI, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 52.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,*
chemin des Martyrs, Grenoble, Isère
et *Centre d'Études de Chimie Métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain, Vitry, Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aluminium de haute pureté obtenu par « zone fondue ».* Note (*) de M. **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons purifié par « zone fondue », un aluminium raffiné au préalable par électrolyse en milieu organique et avons ainsi obtenu un métal présentant une teneur globale en impuretés de quelques dixièmes de partie par million. La résistivité électrique de cet aluminium, mesurée sur des éprouvettes de 5 mm de diamètre à la température de l'hélium liquide est égale à $\rho_{He} = 0{,}68 \cdot 10^{-10}$ Ω/cm, ce qui correspond à un rapport R 273°K/R 4,24°K égal à 35 500.

Jusqu'à ces dernières années, nous traitions par « zone fondue », des aluminiums de double électrolyse selon le procédé aux trois couches, ces aluminiums étant les plus purs fournis par l'industrie. Récemment, nous avons pu disposer d'un métal obtenu par électrolyse, en milieu organique selon le procédé Ziegler ([1]), l'électrolyte étant le complexe formé par le fluorure de sodium et par le triéthyle d'aluminium ($NaF, 2Al(C_2H_5)_3$) en solution dans le toluène ([2]). Cet aluminium est non seulement globalement plus pur que les précédents, mais encore ses teneurs en scandium et en impuretés inverses (éléments plus solubles à l'état solide qu'à l'état liquide), sont particulièrement faibles. Ces impuretés étant très mal éliminées par « zone fondue », on conçoit l'intérêt que présente un métal qui en est dépourvu pour une purification ultérieure par cette méthode.

Le traitement de purification ([3]) a d'abord consisté en 10 passages de zone faits à une vitesse de déplacement de 20 mm/h, la longueur de la zone liquide étant égale au dixième de la longueur totale du barreau.

Après avoir ainsi purifié deux lingots identiques, nous avons remplacé l'extrémité la plus impure de l'un d'eux par du métal prélevé entre 370 et 420 mm de la tête de l'autre lingot. Ensuite, nous avons poursuivi le traitement par 10 nouveaux passages de zone faits à une vitesse de déplacement de 5 mm/h.

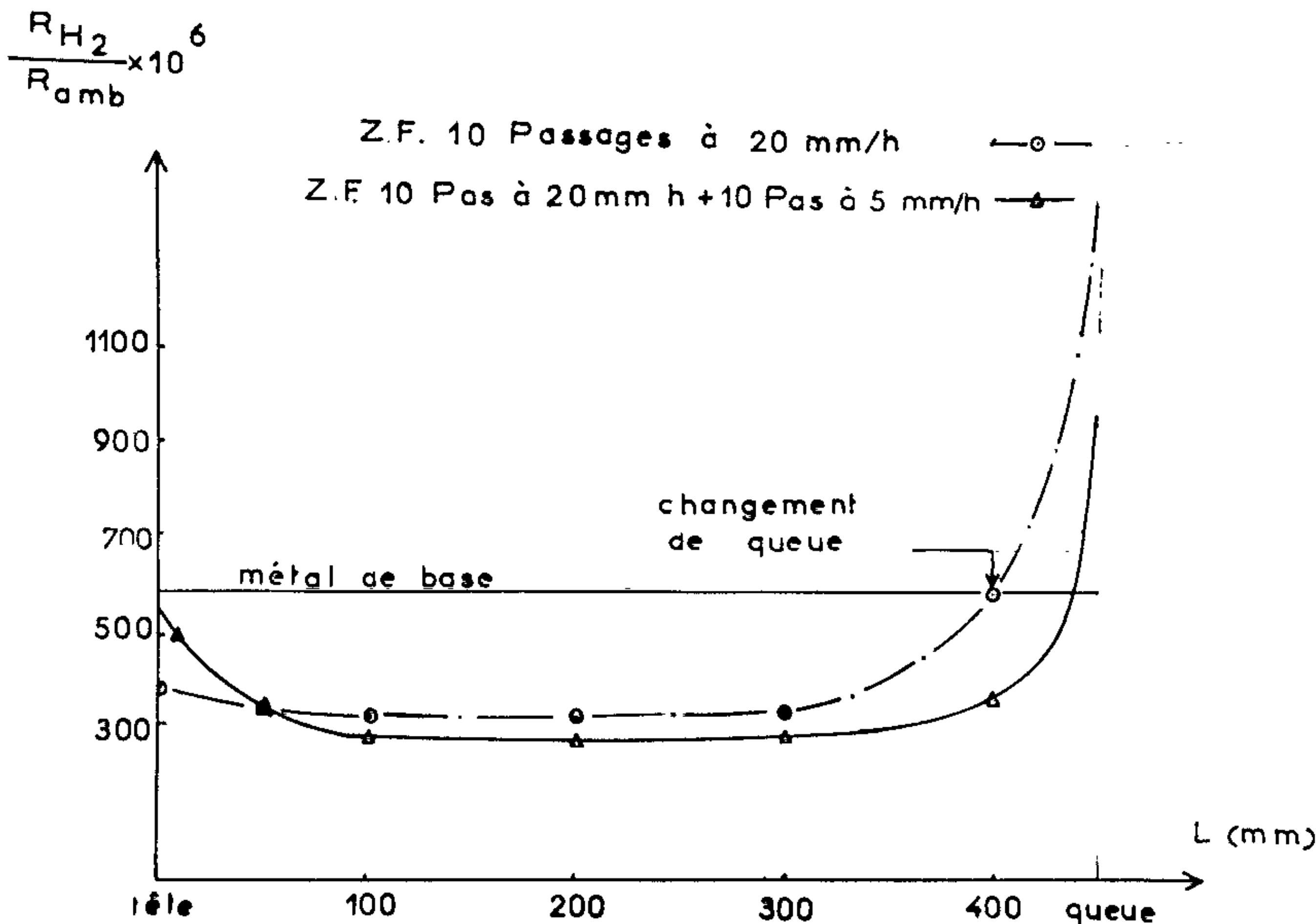
Pour contrôler la pureté de notre aluminium avant et après les différents traitements, nous avons mesuré sa résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide. Ces mesures ont été effectuées sur des fils de 1 mm de diamètre. Après la première partie du traitement, nous avons constaté ([4]) que l'aluminium situé à 200 mm de la tête des deux barreaux obtenus, présentait une résistivité électrique déjà inférieure à toutes celles que nous avions précédemment mesurées. Après traitement complet, la courbe exprimant la variation du rapport de la résistivité à la température de l'hydrogène liquide (20,4°K) a la résistivité à la température ambiante (293°K) en fonction de la position le long du barreau, montre que le métal a atteint, sur les 3/4 du lingot, une résistivité sensiblement constante et particulièrement faible, ce qui traduit une purification très efficace.

TABLEAU I.

Principales impuretés détectées.	Concentrations exprimées en 10^{-6} dans l'aluminium avant purification.	après 10 passages.	après traitement complet.
Cr	0,02	0,017	0,012
Cu	0,58	0,01	0,0024
Fe	1,5	≦0,03	≦0,03
Ga	0,27	0,01	0,0004
Mn	0,06	0,06	0,03
Na	3,2	≦0,01	≦0,01
Sb	0,34	≦0,00002	≦0,00002
Sc	0,009	0,008	0,006
Th	0,0023	0,0003	≦0,00001
W	0,001	0,0009	0,0002
U	0,003	≦0,0001	≦0,00005
Zn	1,0	0,01	0,007
Somme des impuretés (*) détectées	7,0	0,12	0,06
Sommes des limites de détection des impuretés non décelées	0,11	0,12	0,09

(*) Le phosphore, le silicium, le soufre et le vanadium n'ont pas encore été dosés dans ces métaux.

Pour déterminer le degré de pureté atteint, nous avons analysé par radioactivation le métal de départ et les prélèvements effectués à 200 mm de la tête des lingots obtenus après chaque traitement. Ces analyses ont



Variation de la résistivité électrique le long des barreaux purifiés par « zone fondue ».

porté sur une soixantaine d'éléments, les limites de détection étant pour la plupart du millième de partie par million (10^{-9}). Nous avons rassemblé dans le tableau I, les teneurs des principales impuretés décelées ainsi que la somme des limites de détection des impuretés recherchées, mais

non décelées. Après traitement complet, nous avons obtenu un aluminium ayant une teneur globale en impuretés de l'ordre de quelques dixièmes de partie par million.

Par ailleurs, nous avons mesuré en collaboration avec R. Reich, la résistivité électrique à différentes températures de deux échantillons prélevés sur le barreau complètement traité. Ces mesures ont été effectuées sur des fils de 5 mm de diamètre pour limiter autant que possible l'accroissement de la résistivité dû à la diffusion des électrons de conduction sur les parois de l'échantillon. En effet, au voisinage du zéro absolu, le libre parcours des électrons dans un métal pur et parfaitement recristallisé devenant de l'ordre du millimètre ([5]), il est nécessaire que le diamètre des échantillons soit nettement plus grand pour que la résistivité mesurée ne soit pas trop différente de la résistivité à l'état massif. Les résultats des mesures rassemblées dans le tableau II montrent que la résistivité idéale due à l'agitation thermique, n'est pas nulle à 4,24°K, la résistivité mesurée à cette température étant supérieure à celle mesurée à 1,59°K.

TABLEAU II.

Température à laquelle la mesure a été faite (°K).	Résistivité (Ω/cm) d'éprouvettes de 5 mm de diamètre prélevées entre	
	100 et 150 mm de la tête du lingot.	250 et 300 mm de la tête du lingot.
1,59	–	$0,60.10^{-10}$
3,22	$0,75.10^{-10}$	–
4,24	0,78 »	$0,68.10^{-10}$
20,4	6,85 »	6,73 »
77	$2,19.10^{-7}$	$2,20.10^{-7}$
273	$2,42.10^{-6}$	$2,43.10^{-6}$

Nous avons donc obtenu un aluminium de très haute pureté susceptible d'avoir de nouvelles applications par suite des propriétés chimiques et physiques de ce métal.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

([1]) K. Ziegler et H. Lehmkechl, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 414-424.
([2]) A. Bohn, H. C. Ginsberg et W. Reuter, *Aluminium* (*All.*), mai 1961, p. 267-273.
([3]) G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2101.
([4]) G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2650.
([5]) R. Reich et F. Montariol, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1423 et 3357.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résonance tridimensionnelle. Effet d'un empilement facial de phényles : l'hexaphénylanthracène totalement péri.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse** (*) et **Yves Lepage.**

La résonance par accolement facial des phényles en péri est fortement exaltée par l'empilement. L'effet d'empilement pour deux piles de trois phényles se traduit par un déplacement bathochrome supplémentaire de 135 Å relativement au chiffre calculé d'après la résonance faciale simple, soit un surplus total de 375 Å, rapporté au chiffre pour six phényles isolés. Généralisation de la méthode Dufraisse-Velluz pour la quadriarylation en péri.

Ayant établi d'une manière indubitable ([1]) par l'exemple du tétraphénylnaphtalène péri I, que l'accouplement facial de deux paires de phényles, associées par un motif naphtalénique, développait une conjugaison spécifique, nous nous sommes tout naturellement préoccupés de l'effet qu'aurait une association similaire, non plus de deux paires, mais de deux *piles* de phényles. Nous présentons les résultats observés avec un double empilement de trois phényles, celui de l'hexaphénylanthracène totalement péri, II et VIII.

a. Absorption dans le domaine visible-ultraviolet. — Bien que les règles auxquelles obéit ce type nouveau de résonance ne soient pas encore établies, il était à supposer que l'adjonction homologue d'un couple de phényles au groupement quadriphénylé I agirait en consonance avec celui-ci. Toutefois l'effet inverse n'était pas exclu *a priori*, puisque le « bloc résonnant » I paraît se montrer assez peu tolérant à l'égard d'autres groupements venant en interférence avec lui [([1]), ([2])].

Or, non seulement il y a « accord » des quatre phényles déjà en place avec les deux nouveaux venus, mais l'effet de l'empilement est notablement accru par rapport aux prévisions additives calculées d'après le premier accouplement facial I.

Reprenant un mode d'évaluation du même genre que celui de notre Note précédente ([1]), nous trouvons les chiffres qui suivent (tableau A).

Alors que l'introduction sur l'anthracène de deux phényles déplaçait la crête maximale de 145 Å en positions α, III, ou 155 Å en γ, IV, l'adjonction en péri d'un deuxième couple donnait un déplacement global de 420 Å, soit avec une exaltation de 120 Å relativement à la règle additive stricte (addition des effets de III et de IV). Si l'adjonction du troisième couple de phényles (passage de V à II) s'était faite avec seulement la même exaltation que la précédente, le déplacement global eût été de 685 Å; or, on a trouvé 820 Å, soit un surplus, inattendu, de 135 Å. Non seulement la résonance faciale s'est maintenue pour le troisième couple de phényles, mais elle s'est accrue par rapport à celle du second couple.

(*) Membre de l'Académie.

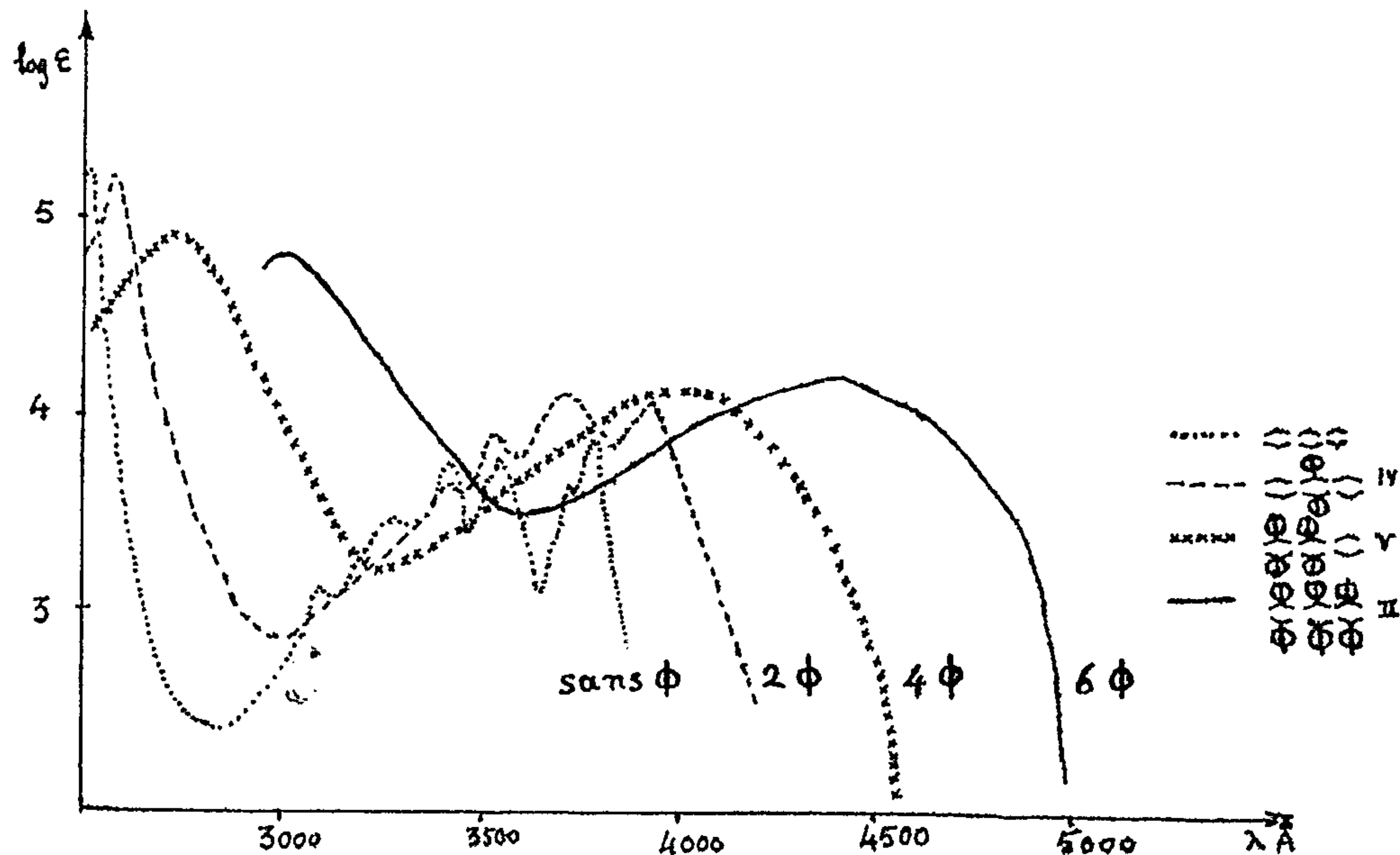
Cet excédent n'est pas le fait propre de la structure acénique, comme l'a montré antérieurement [([1]) données reportées dans le tableau A] l'exemple du groupe quadriphénylé, dont la résonance n'est pas exaltée, bien au contraire, quand il passe du naphtalène I aux acènes benzologues (tableau A) : le déplacement global pour les *quatre* phényles, étant de 610 Å avec support naphtalénique (I), tombe à 420 Å quand le même quatuor est transféré sur anthracène (V) et à 420 ou 535 Å sur naphtacène (VI ou VII).

Déplacements spectraux, en Å, par introductions de phényles (en accolement facial)

Φ = phényle

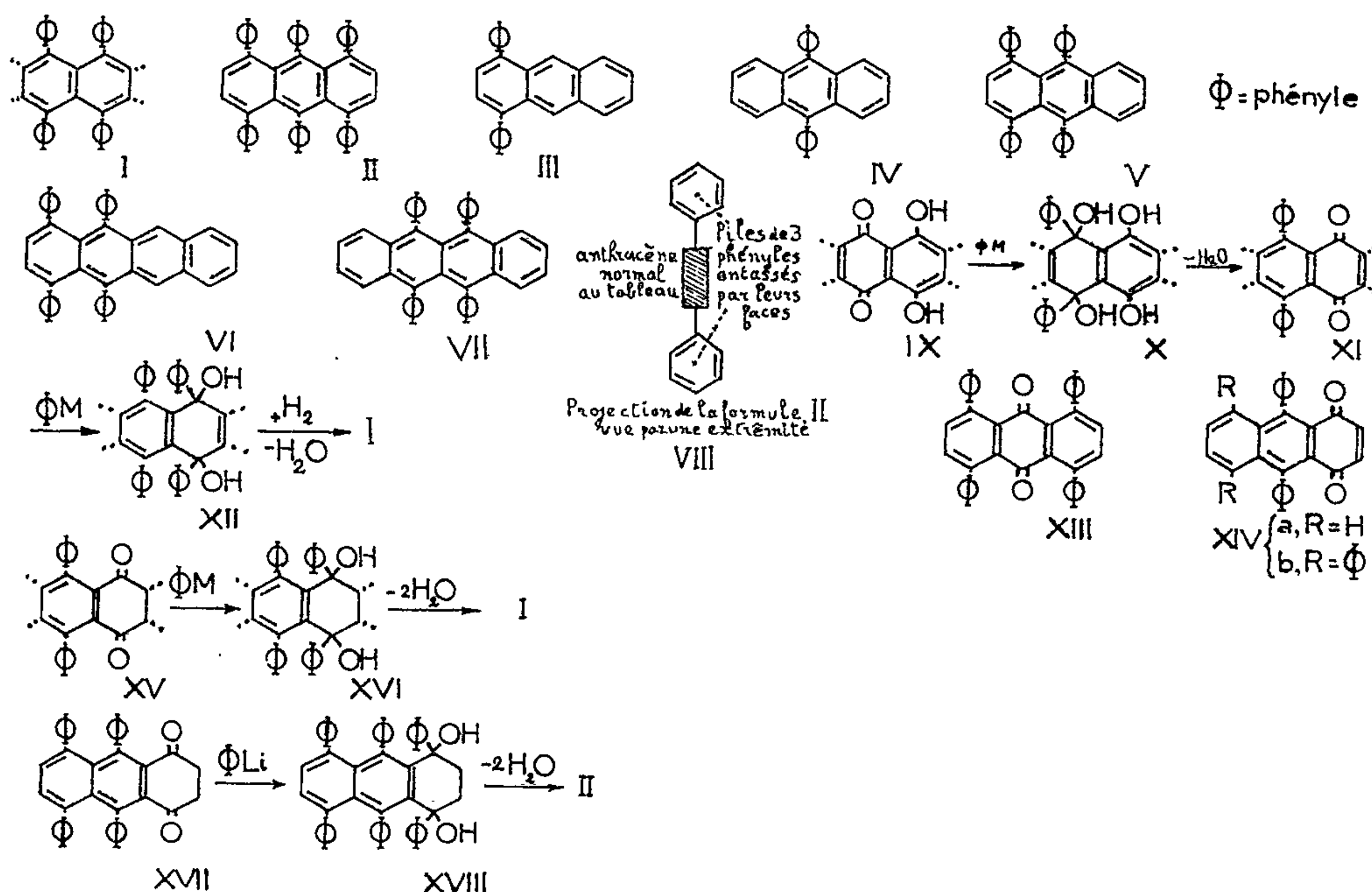
TABLEAU A		en position antio	en position péri	
		2 Φ	4 Φ	6 Φ
		III IV	V	II
	observés	145 (en α) 155 (en γ)	420	820
	calculés		300 (α+γ)	445 (= 2 α+γ)
	exaltations (effet d'accolement facial)		120	240 (= 120 × 2)
	surplus (effet d'empilement)			135
	observé		I 610	
	observés		VI 420 VII 535	

Il y a donc, dans la résonance du système hexaphénylé, un *effet d'empilement* qui se surajoute à l'effet d'accouplement facial antérieurement décrit chez les tétraphénylés ([1]).



Le nouveau « bloc résonnant » se présente alors, VIII, sous l'apparence de deux rouleaux formés, chacun, par empilement facial de 3 phényles et reliés longitudinalement entre eux par une lame acénique, le terme inférieur de cette famille de corps étant le tétraphénylnaphtalène, I.

b. Préparation. — La voie suivie est celle qu'avaient inaugurée Ch. Dufraisse et L. Velluz (4) pour réaliser la première synthèse du rubrène à partir d'une matière naphtacénique. Elle consiste, en principe, à former le groupe quadriphénylé péri, de type I, par deux phénylations successives d'un groupe dihydroxyquinonique péri, IX. La quinone diphénylée péri, intermédiaire, XI, s'obtient habituellement sans peine par déshydratation du premier diquinol, X. C'est ainsi, en particulier, qu'a été obtenue, outre la diphénylnaphtacènequinone (4), la diphényl-9.10-anthraquinone-1.4, XIV *a* [Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz (5)], ainsi qu'un corps [Y. Lepage (6)] intéressant directement notre étude actuelle, savoir : la tétraphényl-5.8.9.10 anthraquinone-1.4, XIV *b*, dont il va être question maintenant.



Le deuxième temps de l'opération est généralement plus compliqué, les quinones simples, surtout quand elles sont encombrées par des phényles en péri, réagissent souvent de manière irrégulière. C'est ainsi, notamment, que nos devanciers (7) n'ont pas réussi à préparer le présent hexaphénylanthracène par phénylation de la tétraphénylanthraquinone méso XIII (7). Et nous-mêmes avons essayé le même échec (3), sur la diphénylnaphtoquinone, XI. Il est probable, comme nous l'avons suggéré à propos de cette dernière (3), et en accord avec plusieurs précédents [*voir*, notam-

ment ([8]), ([9]), ([10]), ([11])] que l'un des deux carbonyles réagit par réaction de Kohler, ce qui exclut la formation du quinol cherché.

La difficulté a été tournée par le même artifice qui a réussi en série naphtalénique ([3]) : hydrogénation de la quinone en dicétone, XV, et phénylation en diol, XVI, lequel se déshydrate en hydrocarbure ([12]). En somme, le procédé revient à intervertir les deux réactions finales de la phénylation habituelle des quinones, la réduction passant avant la phénylation au lieu de lui succéder.

Pratiquement, la dicétone XVII a été obtenue par traitement de la quinone XIV *b* à l'iodure de potassium acétique. Ce sont des losanges orangés ($C_{38}H_{26}O_2$), F_{inst} (xylène) 294-295°. Le phényllithium la transforme en diol XVIII, prismes incolores ($C_{50}H_{38}O_2$), F_{inst} vers 260°. Enfin ce dernier corps, absorbé sur gel de silice, perd deux molécules d'eau par chauffage à 120-150°, pour donner l'hexaphénylanthracène espéré, II, prismes jaune citron ($C_{50}H_{34}$), F_{inst} (xylène) 355-356°. Cet hydrocarbure a les propriétés attendues : fluorescence, thermochromie, photoxydabilité, pseudomérisabilité par les acides forts.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) CH. DUFRAISSE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5447.

(2) CH. DUFRAISSE et Y. LEPAGE, publication en cours de rédaction.

(3) CH. DUFRAISSE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1507.

(4) CH. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1394.

(5) CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 14, 1947, p. 1037.

(6) Y. LEPAGE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, *p.* 1141.

(7) CH. WEIZMANN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

(8) H. M. CRAWFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2000.

(9) L. I. SMITH et H. H. HOEHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2621.

(10) H. M. CRAWFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1070.

(11) A. ÉTIENNE et R. HEYMÉS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 1039.

(12) Nous essayons d'adapter ce procédé aux quinones « enclavées », comme la tétraphénylmésoanthraquinone, XIII, la difficulté étant de ne pas obtenir l'hydroquinone isomère de la dihydrodicétone XV.

(*Collège de France, Place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de composés des terres rares* ML_2X_4, *dans laquelle* M=Sr *ou* Ba, *et* X=S *ou* Se, *de structure orthorhombique.* Note (*) de Mme **Madeleine Patrie**, MM. **Sayed Mehdi Golabi**, **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sulfures SrS et BaS se combinent aux sulfures des éléments des terres rares en formant des composés ML_2S_4, cubiques type Th_3P_4 pour les premiers éléments de la série, orthorhombiques pour les éléments suivants. Les dérivés séléniés correspondant présentent exactement les mêmes structures. Les intensités des raies de diffraction de rayons X sont égales à celles calculées en admettant que la répartition des atomes est la même que dans le ferrite de calcium $CaFe_2O_4$. Les atomes des terres rares ont donc la coordinence 6, et les métaux alcalino-terreux la coordinence 8. 32 composés sont décrits.

Nous avons précédemment montré (1) que le sulfure de strontium et celui de baryum, désignés ici par MS, se combinent aux sulfures L_2S_3 des terres rares et d'yttrium en donnant des composés de formule générale ML_2S_4. Les structures de ces composés appartiennent à deux types cristallins différents (tableau I). Pour les éléments de tête de la série des terres rares (de La à Gd pour les composés SrL_2S_4, et de La à Nd pour les composés BaL_2S_4), la structure est cubique du type Th_3P_4 (1). Pour les éléments suivants de la série, la structure, que nous désignions par B, était inconnue à l'époque de cette première publication.

Tableau I.

Répartition des composés orthorhombiques parmi les sulfures *et les* séléniures SrL_2X_4 *et* BaL_2X_4.
T, cubique type Th_3P_4 ; B, orthorhombique type $CaFe_2O_4$.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	(Y)	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sr.....	T	T	T	T	T	T	B	B	B	B	B	B	B	B
Ba.....	T	T	T	T B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

Nous avons ensuite étendu nos recherches aux dérivés séléniés. Nous avons retrouvé pour les composés ML_2Se_4 les mêmes types cristallins, distribués de la même façon parmi les éléments de la série des terres rares (tableau I). Cette identité des structures des composés sulfurés et des composés séléniés est particulièrement bien illustrée chez $BaNd_2S_4$ et $BaNd_2Se_4$, qui sont tous les deux dimorphes, et possèdent une forme stable à haute température de type Th_3P_4, et une forme stable à plus basse température de type B.

Nous avons finalement préparé un monocristal de BaY_2S_4, dont l'étude cristallographique a été effectuée par la méthode de Weissenberg.

La maille est orthorhombique, et a les paramètres suivants :

$$a = 12,16\ \text{Å}, \qquad b = 14,56\ \text{Å}, \qquad b = 4,06\ \text{Å}.$$

Elle contient quatre molécules.

Les réflexions observées sont telles qu'il n'existe pas de condition d'extinction pour les indices h, k, l et h, k, o, et que les raies o, k, l sont seulement observées avec $k = 2n$, et les raies h, o, l avec $h + 1 = 2n$. Ces conditiōns sont caractéristiques des groupes d'espace D_{2h}^{16} et C_2^9. Or, on connaît actuellement les structures de deux séries de composés de même formule globale AB_2X_4 qui admettent l'un de ces groupes d'espace. Il s'agit de $PbBi_2S_4$ [Wickmann ([3])] et de $CaFe_2O_4$ [Decker et Kasper ([4])].

Dans ces deux structures, les sept séries d'atomes occupent les positions (à quatre sites) :

$$\pm\left(u, \frac{1}{4}, v \text{ et } u + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - v\right).$$

Il intervient donc au total quatorze paramètres dans la définition complète de la position des atomes. Nous n'avons pas entrepris la détermination de ces paramètres, mais nous avons recherché s'il existait une concordance entre les intensités observées dans les diagrammes de rayons X et les intensités calculées en conservant les positions des atomes des types structuraux cités plus haut. Les calculs ont été effectués sur BaY_2S_4, BaY_2Se_4 et $SrEr_2Se_4$, dans le cas des 72 premières réflexions. Ils seront présentés dans un autre Mémoire. Un excellent accord est obtenu en partant du type $CaFe_2O_4$, tandis que le type $PbBi_2S_4$ conduit à des intensités sans aucun rapport avec celles que nous observons. Bien que nous ignorions les valeurs exactes des paramètres u et v, cet accord nous conduit à admettre que le type structural de nos composés est celui de $CaFe_2O_4$.

Dans cette structure, la coordinence des atomes trivalents est 6, celle des atomes divalents est 8. On observe ainsi que les éléments de la fin de la série des terres rares conservent dans ces composés la coordinence 6 qu'ils possèdent généralement dans les sulfures ou les séléniures L_2X_3. D'autre part, les composés SrL_2X_4 et BaL_2X_4 formés par les éléments du début de la série ont le type structural Th_3P_4, dans lequel la coordinence des deux cations est égale à 8 [([1]), ([2])]. Ainsi la coordinence de la terre rare passe de 8 à 6 en parcourant la série, comme on l'observe de façon générale pour les composés L_2X_3, tandis que la coordinence des cations divalents reste toujours égale à 8.

Nous donnons dans le tableau II les paramètres cristallins et les densités de la totalité des 19 combinaisons sulfurées, et de 13 des combinaisons séléniées formées par les éléments les plus courants des terres rares (sur les 19 existantes). Ces valeurs sont données à $\pm$ 0,01 Å, relativement les unes aux autres.

TABLEAU II.

Paramètres et densités des composés ML_2X_4 orthorhombiques.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	$\frac{b}{a}$.	$\frac{a}{c}$.	$\frac{b}{c}$.	d_{cal}.	d_{mes}.
				SrL_2S_4.				
$SrTb_2S_4$......	11,96	14,35	4,01	1,200	2,99	3,58	5,16	–
$SrDy_2S_4$	11,91	14,29	3,99	1,200	2,98	3,58	5,29	–
$SrHo_2S_4$......	11,89	14,27	3,98	1,200	2,99	3,58	5,37	–
$SrEr_2S_4$......	11,84	14,22	3,97	1,201	2,98	3,58	5,47	–
$SrTm_2S_4$.....	11,80	14,17	3,94	1,201	2,99	3,60	5,58	–
$SrYb_2S_4$......	11,76	14,13	3,90	1,201	3,01	3,61	5,76	–
$SrLu_2S_4$......	11,71	14,09	3,90	1,203	3,00	3,61	5,84	–
SrY_2S_4.......	11,97	14,34	3,99	1,198	3,00	3,59	3,82	3,77
				BaL_2S_4.				
$BaNd_2S_4$.....	12,29	14,78	4,14	1,203	2,97	3,57	4,83	–
$BaSm_2S_4$.....	12,24	14,73	4,12	1,203	2,97	3,58	4,98	4,92
$BaGd_2S_4$.....	12,21	14,65	4,08	1,200	2,99	3,59	5,19	5,13
$BaTb_2S_4$.....	12,16	14,55	4,06	1,197	3,00	3,58	5,32	–
$BaDy_2S_4$.....	12,09	14,50	4,04	1,199	2,99	3,59	5,48	5,46
$BaHo_2S_4$.....	12,07	14,47	4,02	1,199	3,00	3,60	5,50	–
$BaEr_2S_4$......	11,99	14,42	3,99	1,203	3,005	3,61	5,85	5,82
$BaTm_2S_4$.....	11,96	14,40	3,98	1,204	3,005	3,62	5,75	–
$BaYb_2S_4$.....	11,91	14,33	3,96	1,203	3,01	3,62	5,94	5,90
$BaLu_2S_4$.....	11,90	14,32	3,96	1,203	3,01	3,62	5,99	–
BaY_2S_4.......	12,16	14,56	4,06	1,197	3,00	3,59	4,03	4,10
				SrL_2Se_4.				
$SrTb_2Se_4$.....	12,50	14,97	4,17	1,198	2,998	3,590	6,14	5,94
$SrDy_2Se_4$.....	12,49	14,92	4,15	1,194	3,009	3,595	6,25	6,05
$SrEr_2Se_4$.....	12,48	14,81	4,12	1,187	3,029	3,586	6,44	6,24
$SrYb_2Se_4$.....	12,47	14,71	4,08	1,180	3,056	3,605	6,65	6,53
$SrLu_2Se_4$.....	12,46	14,67	4,06	1,177	3,069	3,613	6,74	6,60
SrY_2Se_4......	12,49	14,88	4,15	1,191	3,010	3,586	5,00	4,75
				BaL_2Se_4.				
$BaSm_2Se_4$.....	12,75	15,32	4,26	1,201	2,993	3,596	6,02	6,00
$BaGd_2Se_4$.....	12,74	15,20	4,24	1,193	3,005	3,585	6,21	6,11
$BaDy_2Se_4$.....	12,73	15,11	4,22	1,187	3,017	3,581	6,77	6,63
$BaEr_2Se_4$.....	12,69	14,99	4,18	1,181	3,035	3,586	6,58	6,48
$BaYb_2Se_4$.....	12,60	14,87	4,13	1,180	3,050	3,600	6,86	6,83
$BaLu_2Se_4$.....	12,59	14,82	4,10	1,177	3,071	3,615	6,97	–
BaY_2Se_4......	12,72	15,10	4,22	1,187	3,014	3,578	5,17	5,23

L'étude comparée des valeurs numériques des paramètres met en évidence une évolution parallèle des sulfures et des séléniures. Dans le cas des dérivés du strontium SrL_2S_4 et SrL_2Se_4, les paramètres varient de façon rectiligne en fonction des rayons ioniques des terres rares. Dans les cas des dérivés du baryum : BaL_2S_4 et BaL_2Se_4, on observe une variation rectiligne en fonction des rayons des ions L^{3+} pour le seul paramètre *b*.

Le rapport b/a est sensiblement constant pour tous les dérivés soufrés, et égal à 1,200 ± 0,004. Chez les dérivés séléniés, ce rapport décroît régulièrement en avançant dans la série, et va de 1,20 environ à 1,18. Les rapports a/c restent constamment voisins de 3, mais subissent une variation plus marquée chez les séléniures (3,00 à 3,07 environ) que chez les sulfures (2,97 à 3,01 pour les dérivés du baryum). Enfin, les rapports b/c restent toujours voisins de 3,60 (à ± 0,02 près), avec cependant une légère augmentation en avançant dans chacune des séries, plus grande chez les sulfures que chez les séléniures.

En ce qui concerne les dérivés de l'yttrium, on note qu'ils ne s'intercalent pas exactement de la même façon à l'intérieur de la série des terres rares, suivant qu'on considère les sulfures ou les séléniures. Dans les cas des sulfures, les paramètres des dérivés de l'yttrium sont très voisins de ceux des dérivés du terbium; dans les cas des séléniures, ils se rapprochent de ceux du dysprosium. D'autre part, dans les sulfures et les séléniures simples L_2X_3, l'yttrium se situe au voisinage immédiat de l'holmium. On note ainsi une augmentation du rayon apparent de l'yttrium par rapport à ceux de terres rares, plus marquée chez les sulfures que chez les séléniures.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2048.
(2) S. M. Golabi, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 820.
(3) Wickmann, *Arkiv. Min. Gen.*, 1, 1951, p. 219.
(4) B. F. Decker et I. S. Kasper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 332.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

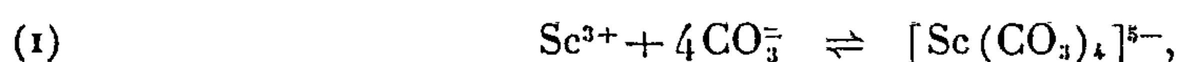
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution en solution des carbonates complexes de scandium.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage** et M. **Jacques Faucherre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré, à l'aide de méthodes cryoscopiques et potentiométriques que les carbonates complexes de scandium répondent en solution à une formule unique $[Sc(CO_3)_4]^{-5}$.

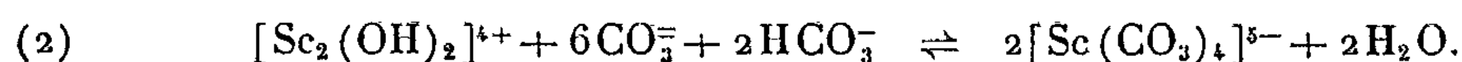
Les carbonates complexes de scandium déjà préparés à l'état solide sous forme de sels de Na^+, K^+ ou NH_4^+ [(1) et (5)] correspondent à des ions très divers, tels que $[Sc(CO_3)_2]^{2-}$, $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$, $[Sc_2(CO_3)_7]^{8-}$, $[Sc_4(CO_3)_7]^{2-}$.

Ces carbonates complexes étant relativement solubles nous nous sommes proposés de vérifier si leur structure en solution était conforme à celles qu'ils adoptent à l'état solide. Afin de nous assurer que l'ion complexe engendré ne dépend pas de la forme sous laquelle le scandium se trouve à l'origine, nous avons opéré à partir de l'ion neutre Sc^{3+} et aussi de l'ion basique bicondensé $[Sc_2(OH)_2]^{4+}$ (6). Les méthodes utilisées sont analogues à celles que nous avons déjà préconisées [(7), (8)].

1. *Étude cryoscopique.* — Si le scandium se comporte comme les éléments des terres rares, (1) à (4), il devrait former en solution un carbonate complexe du type $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$ suivant les équations

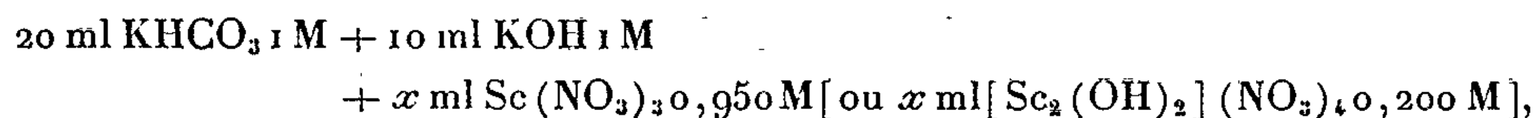


(1) $$Sc^{3+} + 4CO_3^{=} \rightleftharpoons [Sc(CO_3)_4]^{5-},$$



(2) $$[Sc_2(OH)_2]^{4+} + 6CO_3^{=} + 2HCO_3^{-} \rightleftharpoons 2[Sc(CO_3)_4]^{5-} + 2H_2O.$$

Nous avons opéré sur le mélange suivant :



$$20\ \text{ml}\ KHCO_3\ 1\ M + 10\ \text{ml}\ KOH\ 1\ M + x\ \text{ml}\ Sc(NO_3)_3\ 0{,}950\ M\ [\text{ou}\ x\ \text{ml}\ [Sc_2(OH)_2](NO_3)_4\ 0{,}200\ M],$$

le tout étant ramené à 50 ml et l'abaissement cryoscopique mesuré en présence de 10 g KNO_3 cristallisé. La figure 1 représente les courbes de titrage cryoscopique respectivement de l'ion simple et de l'ion basique (courbe B et B′). Les courbes A et A′, comme dans le cas des carbonato-béryllates (8), permettent de corriger éventuellement les valeurs de Δt_0 lorsque le pH varie. Δt_0, extrapolé sur les courbes B et B′, est égal à 0,80°C et $K_0 = \Delta t_0/c = 20{,}0$. D'après les équations (1) et (2) nous avons respectivement une variation du nombre de particules $n = 3$ et $n = 6$, d'où $\Delta t_0 - \Delta t/c = K_0 \times n$ soit 60,0 et 120,0. Expérimentalement la moyenne de ces valeurs pour chaque point des courbes B et B′ est 61,2 et 119,2, résultats en bon accord avec les valeurs théoriques. Les points E et E′ sur les courbes B et B′ correspondent à la formation stœchiométrique du complexe selon les équations (1) et (2), les flèches indiquent l'apparition du précipité.

2. *Étude potentiométrique.* — Nous sommes partis du mélange

$$20\ \text{ml}\ KHCO_3\ 1\ M + 10\ \text{ml}\ KOH\ 1\ M + x\ \text{ml}[Sc(NO_3)_3]\ 1\ M[\text{ou}\ x\ \text{ml}[Sc_2(OH)_2](NO_3)_4\ 0{,}5\ M] + 16\ g\ KNO_3$$

cristallisé, dilué à 100 ml et titré par HNO_3 1 N. Les courbes de neutralisation, correspondant aux différentes valeurs de x, sont représentées sur

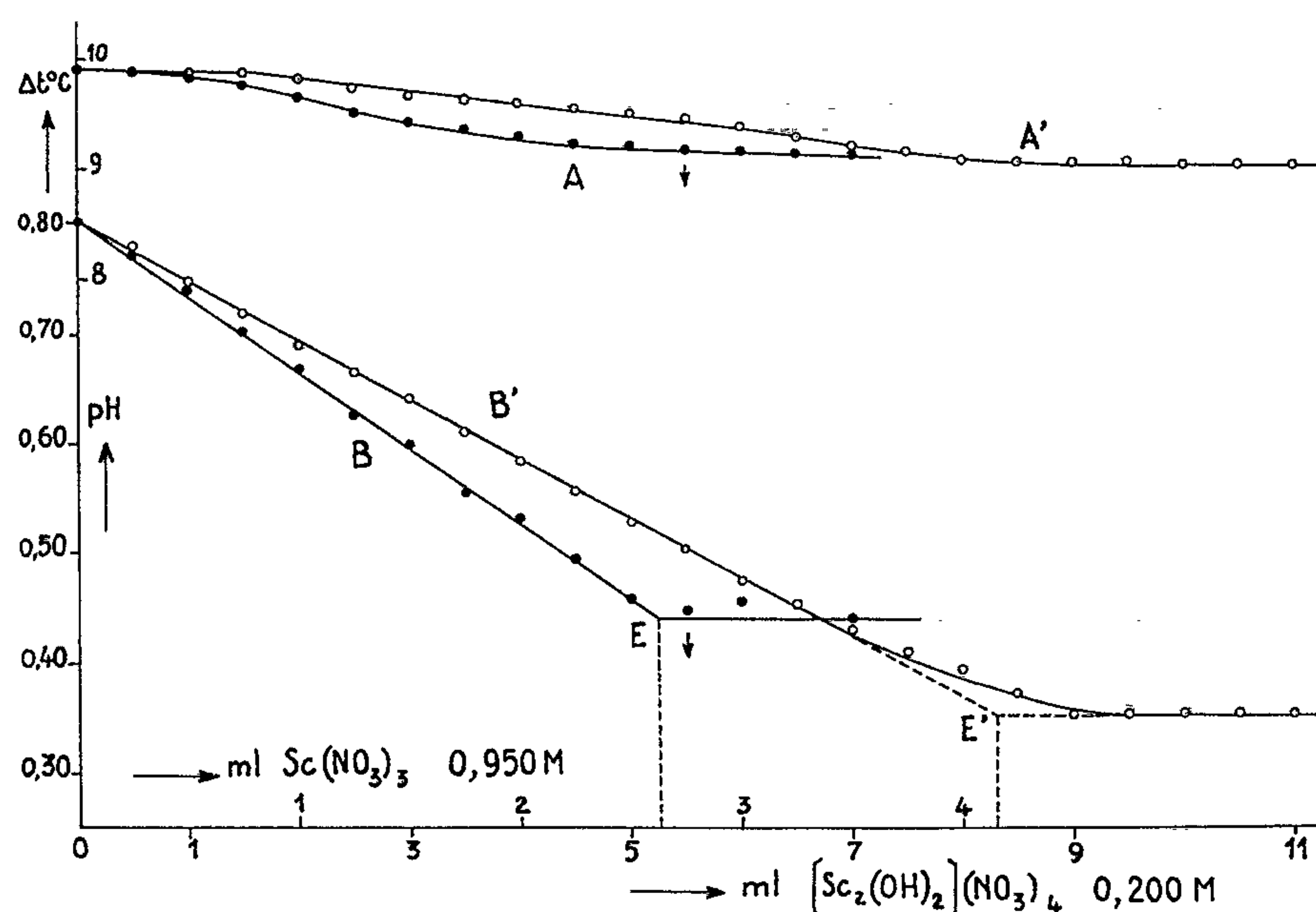


Fig. 1.

les figures 2*a* et 2*b* respectivement dans le cas de l'ion neutre et de l'ion basique.

Courbe.	x ml.	Point d'équivalence théorique (ml HNO_3). *Fig.* 2 *a*.	*Fig.* 2 *b*.	Point d'équivalence expérimental (ml HNO_3). *Fig.* 2 *a*.	*Fig.* 2 *b*.
a.............	0	10,00	10,00	10,00	10,00
b.............	0,25	9,00	9,25	9,00	9,25
c.............	0,50	8,00	8,50	8,00	8,50
d.............	0,75	7,00	7,75	Précipité	7,85
e.............	1,00	6,00	7,00	»	7,05

A titre de vérification nous avons effectué les courbes de neutralisation (en traits discontinus) de solutions identiques mais dans lesquelles nous avons remplacé respectivement x ml $[Sc(NO_3)_3]$ 1 M et x ml $[Sc_2(OH)_2](NO_3)_4$ 0,5 M par $4x$ ml HNO_3 1 M et $6x$ ml HNO_3 0,5 M. On constate que les points d'équivalence sont confondus ou seraient confondus si ces courbes n'étaient pas déformées par l'apparition du précipité (flèches). Dans les deux cas les déplacements des points de transition B, C, D et E des courbes corres-

pondantes *b*, *c*, *d* et *e* par rapport au point A de la courbe *a* sont conformes aux coefficients de réaction des équations (1) et (2).

En partant de l'ion neutre Sc^{3+} ou de l'ion basique $[Sc_2(OH)_2]^{4+}$, les mesures cryoscopiques et potentiométriques conduisent donc, dans les deux cas, à un type unique d'ion complexe $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$.

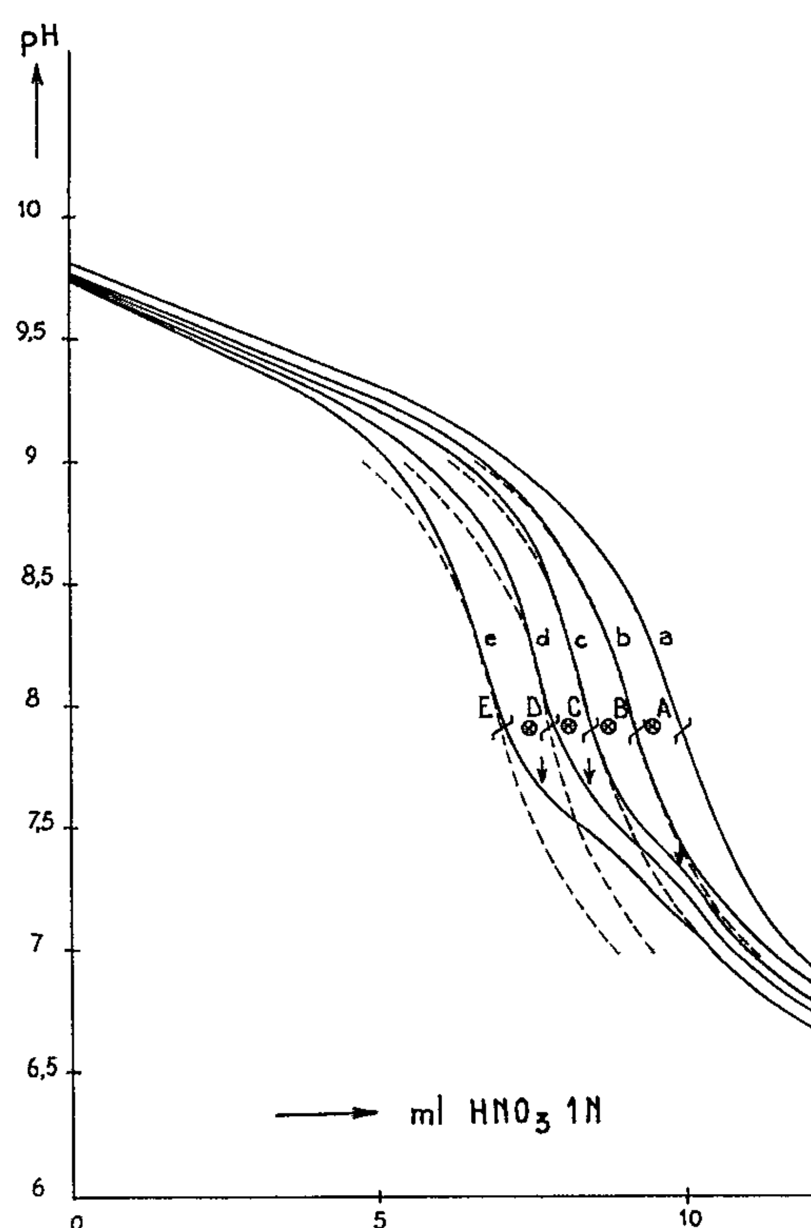


Fig. 2 *a*.

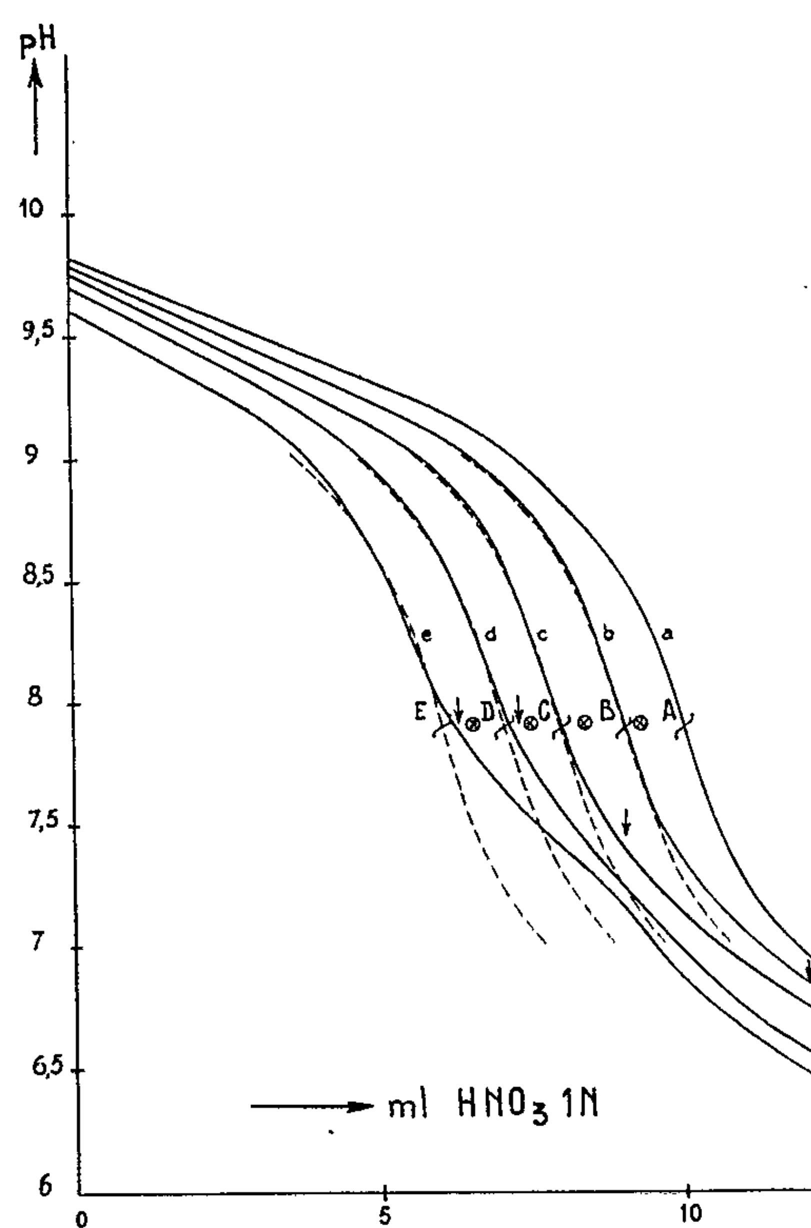


Fig. 2 *b*.

Nous avons calculé les valeurs théoriques du rapport $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ et des points d'équivalence potentiométriques (exemple de la courbe *c*) qui auraient pu être obtenus par les auteurs antérieurs dans le cas des carbonato-scandates préparés par ces derniers à l'état solide, à savoir :

I. Meyer-Winter (5) : $[Sc_4(CO_3)_7]^{2-}$;
II. Meyer-Winter : $[Sc_2(CO_3)_7]^{8-}$;
III. Sterba-Bohm (1) : $[Sc(CO_3)_2]^{-}$;
IV. Sterba-Bohm et nous-mêmes : $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$.

		I.	II.	III.	IV.	Résultats expérimentaux.
Ion neutre.	$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c}$	30	60	20	60	61,2
	ml HNO_3	9,125	8,25	9,00	8,00	8,00
Ion basique.	$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c}$	60	120	40	120	119,2
	ml HNO_3	9,625	8,75	9,50	8,50	8,50

Les résultats cryoscopiques éliminent I et III mais ne permettent pas de choisir entre II et IV, tandis que les résultats potentiométriques éliminent II. Afin d'apprécier la précision de la méthode potentiométrique, nous avons indiqué sur les figures 2*a* et 2*b* (croix encerclées) les points de transition qui correspondraient au complexe II. Nous pouvons constater que la précision expérimentale est suffisante pour choisir entre les complexes II et IV.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) J. S. et J. P. STERBA-BOHM, *Collec. Czechoslov Chem. comm.*, 10, 1938, p. 8.
(2) G. CANNERI, *Gazz. Chim. Ital.*, 55, 1925, p. 39 et 57, 1927, p. 732.
(3) N. S. POLUEKTOV et L. I. KONONENKO, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, 8, 1961, p. 1837.
(4) H. S. SHERRY et J. A. MARINSKY, *Inorg. chem.*, 2-5, 1963, p. 957.
(5) R. J. MEYER et H. WINTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 67, 1919, p. 398.
(6) F. FROMAGE et J. FAUCHERRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3274.
(7) J. FAUCHERRE et J. DERVIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2264 et 2769.
(8) J. FAUCHERRE et F. FROMAGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1244.

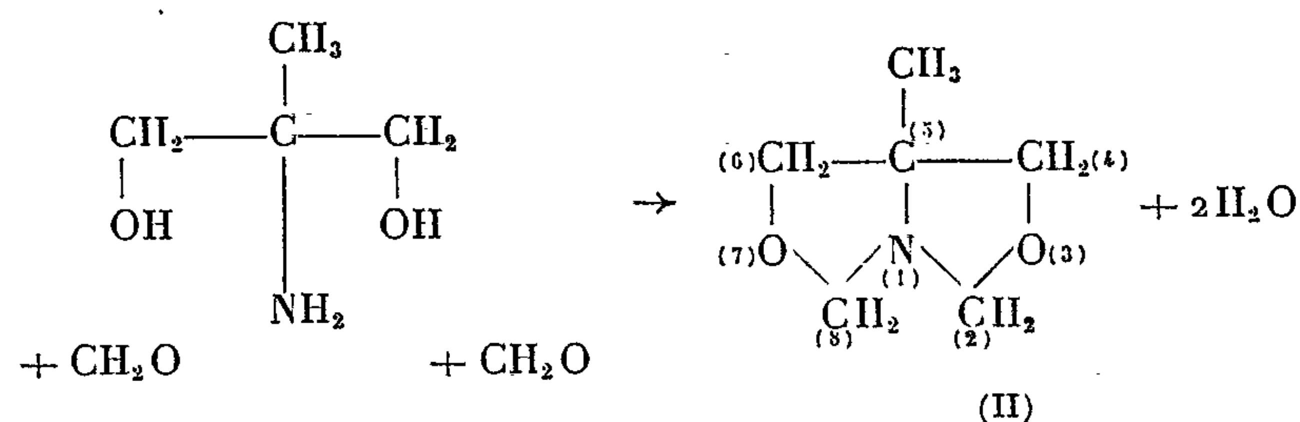
(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
3, *rue Vautier-le-Noir, Reims.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Études sur quelques dérivés d'ammonium quaternaires des 5-méthyl et 5-hydroxy-méthyle* (3.7-*dioxa*, 1-*aza* [3.3.0]-*octanne*). Note (*) de M. Pierre-A. Laurent et Mlle Sylvia Calado Frazão, présentée par M. Marcel Delépine.

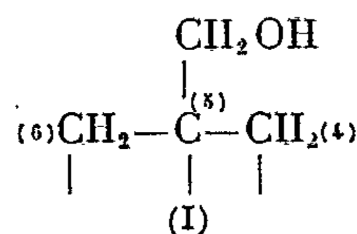
Poursuivant nos recherches sur les hétérocycles saturés ([1]) et plus particulièrement sur les oxazolidines nous avons préparé le 5-hydroxy-méthyle (3.7-dioxa, 1-aza [3.3.0]-bicyclo-octanne) (I) et le 5-méthyl (3.7-dioxa, 1-aza [3.3.0]-bicyclo-octanne) (II) et étudié leurs halogénures d'ammonium quaternaires obtenus par action des iodures, chlorures et bromures d'alcoyle ou d'allyle.

Les composés (I) et (II) ont été respectivement préparés par action de deux molécules de formaldéhyde sur une molécule de hydroxy-méthyl-2 amino-2 propane-diol-1.3 ou de méthyl-2 amino-2 propane-diol-1.3. Les rendements sont de plus de 90 %.

Les préparations peuvent s'écrire ainsi



Pour l'autre combinaison, on aura CH_2OH, au lieu de CH_3 en 5, soit la modification,



Les constantes importantes sont :

pour (I) : F 55°; F picrate 185°;

pour (II) : F 3°; n_{20}^{D} 1,4595; d_{20} 1,108; $É_{29}$ 72°.

Les sels d'ammonium quaternaire sont obtenus par action des halogénures correspondants sur les composés (I) et (II), dans le nitrobenzène, à des températures appropriées (20 à 80°). Pour les chlorures de propyle et de butyle ainsi que les halogénures de cyclohexyle après trois semaines à 80° il n'y a pas eu de réaction.

Les essais avec les halogénures de butyle tertiaire conduisent parfois aux halohydrates et parfois aux composés d'addition. Nous ne les considérerons pas ici.

Les sels obtenus insolubles dans le nitrobenzène sont recristallisés (éthanol pur ou dilué). Certains sont hygroscopiques. La composition de chaque sel a été vérifiée par microanalyse.

Ces composés présentent un intérêt particulier par suite de l'existence de nombreuses variétés allotropiques avec des températures de transition bien définies.

Les points de fusion ont été repérés au microscope chauffant. Certains sels fondent avec décomposition et libération de l'halogénure qui a servi à les fabriquer [en particulier (I), $ClCH_2C_6H_5$, F 168° et (II), $ClCH_2C_6H_5$, F 210°].

Les points de transition ont été observés au microscope chauffant et polarisant. Pour la commodité de l'exposé nous avons été amenés à classer en trois catégories les phénomènes observés en nicols croisés, sans faire aucune hypothèse sur les systèmes cristallins (*voir* le tableau) :

1° absence de lumière (●);

2° une seule couleur, généralement blanche ou jaune clair (⊙);

3° plusieurs couleurs (⊗).

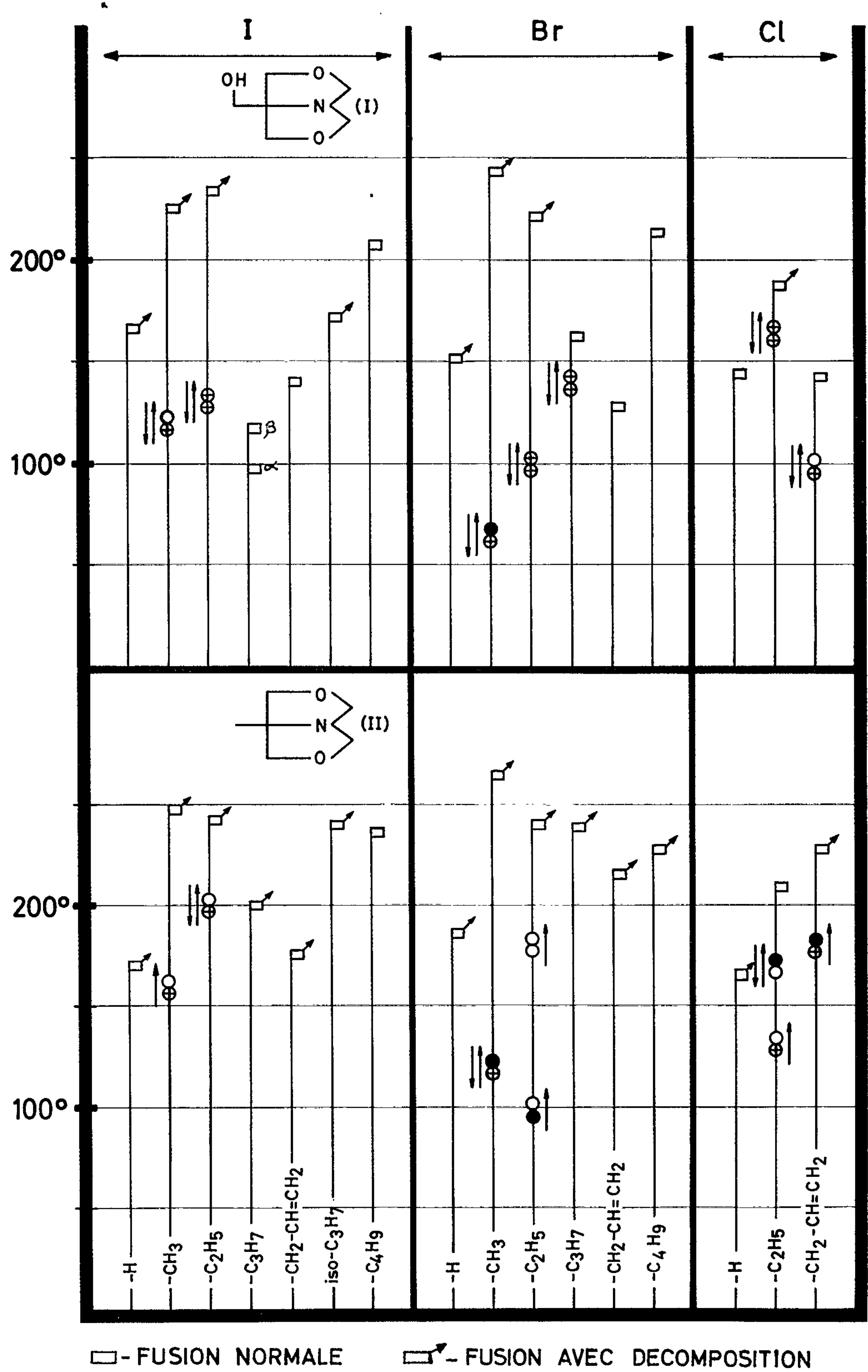
Le cation organique ne présentant pas en lui-même de possibilités de formes stéréochimiques sans tensions exagérées (ce que nous avons vérifié sur des modèles de Briegleb), il n'est pas aisé de trouver une explication satisfaisante à l'ensemble de ces phénomènes.

1° Dans la majorité des cas il s'agit probablement d'isomères de rotation. En effet les cations ont une forme sphéroïde pour des dérivés N méthylé et N éthylé. Et l'on observe précisément dans ces cas l'existence d'isomères. Quand la longueur du radical N substitué augmente, en particulier pour N butyle ou N benzyle, on n'observe plus d'isomères, le cation trop allongé ne pouvant plus tourner. Cette hypothèse est appuyée par l'absence d'isomères pour les halohydrates. Elle est affaiblie par l'existence d'isomères pour N allyle et leur absence pour N propyle. Cependant, il est possible que pour le premier les électrons π de la double liaison puissent jouer un rôle liant et conserver ainsi une certaine sphéricité au cation.

De plus, l'existence de trois variétés pour (II) BrC_2H_5 et (II) ClC_2H_5 ne vient pas non plus appuyer l'hypothèse de la rotation entièrement libre. Une rotation restreinte pourrait expliquer ce phénomène comme pour les iodures et bromures d'ammonium, quoique ce point soit encore discuté [2].

2° Pour le composé (I), $BrCH_3$ la température de transformation est beaucoup plus basse (55°) que pour tous les autres sels étudiés et il se trouve qu'elle est très voisine de la température de fusion de (I). Cette coïncidence rappelle les transformations génotypiques de Thiessen [3].

3° L'absence de variétés allotropiques dans les deux séries pour les iodures et les bromures d'allyle alors qu'il en existe dans les deux séries


I
Br
Cl
OH
O
N
O
(I)
(II)
200°
100°
β
α
-H
-CH3
-C2H5
-C3H7
-CH2-CH=CH2
iso-C3H7
-C4H9
-C4 H9
□- FUSION NORMALE
- FUSION AVEC DECOMPOSITION

pour le chlorure d'allyle pourrait être raccordée à la petite dimension de l'ion chlore par rapport au brome et à l'iode.

La vérification de ces hypothèses est actuellement en cours et nous espérons pouvoir préparer les dérivés avec le chlorure de méthyle qui nous a posé des problèmes techniques en dehors de nos possibilités.

(*) Séance du 21 septembre 1964.

(1) P. A. LAURENT et P. TARTRE, *Revista Portuguesa de Quimica*, 2, 1959; P. TARTRE et P. A. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 69, n° 10, 1960, p. 4; P. A. LAURENT et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 848; 1960, p. 954; 1960, p. 926; 1960, p. 365 et 1963, p. 1158.

(2) J. A. A. KETELAAR, *Nature*, 134, 1934, p. 250; J. WEIGLE et H. SAINI, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1936, p. 515.

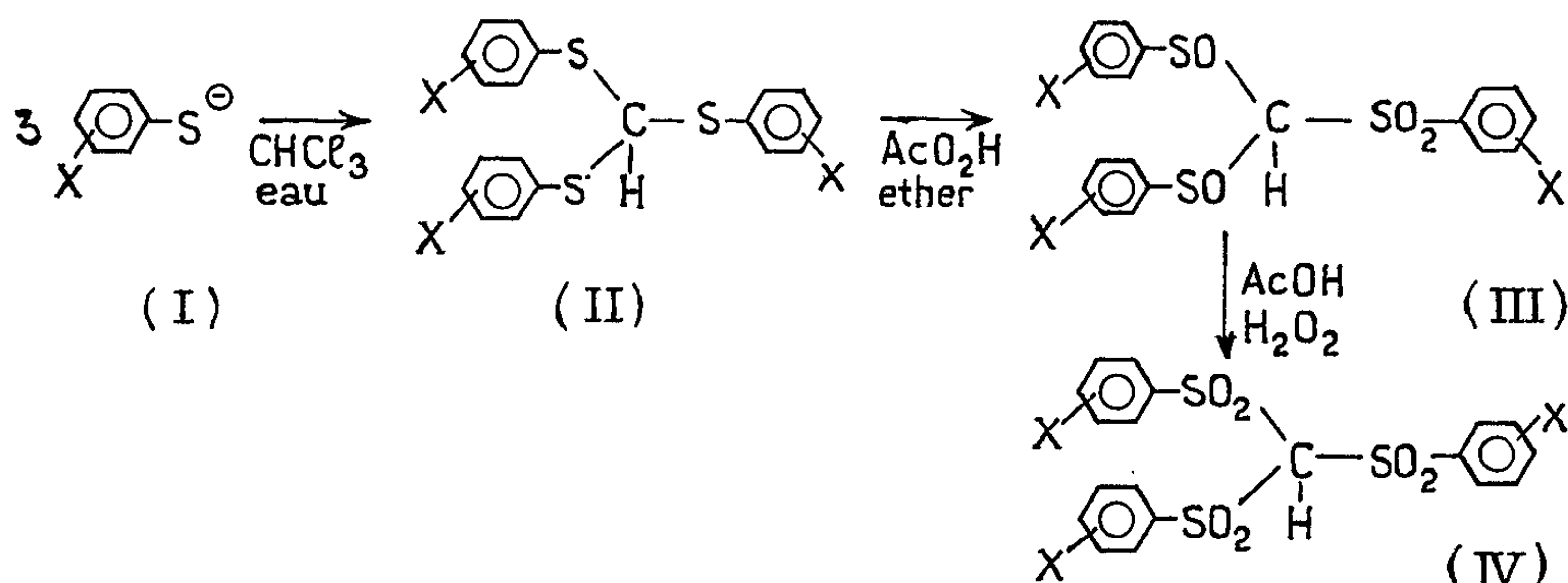
(3) P. A. THIESSEN et coll., *Z. Phys. Chem.*, A 174, 1935, p. 335; A 176, 1936, p. 379; B 19, 1932, p. 299 et A 165, 1933, p. 453.

(*Université de Tananarive, Madagascar.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les disulfonylméthanes et les trisulfonylméthanes.* Note (*) de MM. **Georges Jeminet** et **Alain Kergomard**, présentée par M. Marcel Delépine.

On donne la préparation de tri-(phénylsulfonyl)-méthanes.

Nous avons réalisé la synthèse de ces substances trifonctionnelles selon le principe suivant :



[le substituant X des noyaux benzéniques des formules (I), (II), (III) et (IV) occupe la même position en 3 ou en 4 pour les trois noyaux].

A. Les orthothioéthers (II) sont obtenus par un mode opératoire dérivé de la méthode de Gabriel ([3]).

On dissout 0,2 mole de thiophénol (I) dans 100 ml d'une solution aqueuse de soude (0,3 mole/100 ml d'eau). On ajoute 0,1 mole de chloroforme (40 % en excès). On entretient une douce ébullition pendant 12 h. Le solide pâteux qui se dépose à froid est recristallisé dans l'alcool à 95° ou l'acide acétique.

Le rendement de la réaction est d'environ 70 %.

B. L'oxydation des orthothioéthers (II) est délicate, car ces corps sont rapidement hydrolysés en milieu aqueux acide. Ainsi, l'acide acétique et l'eau oxygénée à 30 % donnent toujours l'acide sulfonique, correspondant au thiophénol de départ.

Laves ([6]) utilisait le permanganate de potassium pour obtenir le tri-(phénylsulfonyl)-méthane. Les rendements sont très faibles; nous n'avons pas utilisé cet oxydant.

Nous avons été amenés à mettre au point une méthode d'oxydation en deux stades successifs.

1. Le premier stade est effectué en milieu anhydre, ce qui évite la coupure des liaisons C—S des orthothiéthers, mais ne conduit pas à un dérivé trisulfoné. On s'arrête à une molécule contenant deux fonctions sulfoxyde (caractérisées par une bande infrarouge entre 1090 et 1070 cm^{-1})

TABLEAU I.

Trisulfures (II) *préparés.*

Positions de X.	F (°C). Trouvés.	F (°C). Littérature.	Formules.		Analyses. C.	H.	S.
Pas de substituant....	39-40 (Et OH)	39,5-40 (3)	$C_{15}H_{16}S_3$		–	–	–
4, 4', 4"-CH₃.........	110-110,5 (Et OH)	109-111 [(1), (4)]	$C_{22}H_{22}S_3$		–	–	–
4, 4', 4"-OCH₃.......	61-62 (Et OH)	–	$C_{22}H_{22}O_3S_3$	calc. :	61,36	5,15	–
				tr. :	61,39	5,27	–
4, 4', 4"-F...........	39,5-40 (Et OH)	–	$C_{19}H_{13}F_3S_3$	calc. :	57,84	3,32	24,38
				tr. :	57,84	3,30	24,54
4, 4', 4"-Cl..........	111-112 (Et OH)	111-112 (2)	$C_{19}H_{13}Cl_3S_3$		–	–	–
4, 4', 4"-Br..........	123-124 (Et OH)	–	$C_{19}H_{13}Br_3S_3$	calc. :	39,53	2,27	16,66
				tr. :	39,51	2,21	16,56
4, 4', 4"-NO₂.........	175-176 (AcOH)	–	$C_{19}H_{13}N_3O_6S_3$	calc. :	47,98	2,75	20,23
				tr. :	48,04	2,89	20,01
3, 4.3', 4'.3", 4"-OCH₃.	124-125 (AcOH)	–	$C_{25}H_{28}O_6S_3$	calc. :	57,66	5,42	18,47
				tr. :	57,62	5,31	18,49

TABLEAU II.

Bis-(phénylsulfényl)-phénylsulfonylméthanes (III) *isolés cristallisés.*

Positions de X.	F (°C). Trouvés.	F (°C). Littérature.	Formules.		Analyses. C.	H.	S.
Pas de substituant....	176 (Et OH)	176 (6) (*)	$C_{19}H_{16}O_4S_3$		–	–	–
4, 4', 4"-CH₃........	146 (Et OH)	–	$C_{22}H_{22}O_4S_3$	calc. :	59,16	4,96	21,54
				tr. :	59,17	4,85	21,80
4, 4', 4"-OCH₃.......	162-162,5 (Et OH)	–	$C_{22}H_{22}O_7S_3$	calc. :	53,42	4,48	19,45
				tr. :	52,14	4,42	18,92
4, 4', 4"-F...........	161 (Et OH)	–	$C_{19}H_{13}F_3O_4S_3$	calc. :	49,77	2,86	20,98
				tr. :	49,01	3,16	20,29
4, 4', 4"-Cl..........	210 (Et OH)	–	$C_{19}H_{13}Cl_3O_4S_3$	calc. :	44,93	2,58	18,94
				tr. :	44,66	2,64	18,80

(*) Il est vraisemblable que Laves (6) obtenait le bis-(phénylsulfényl)-phénylsulfonylméthane et non le bis-(phénylsulfonyl) phénylsulfynylméthane (V) annoncé.

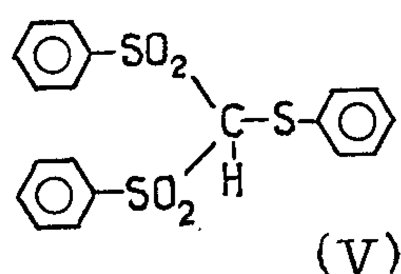
TABLEAU III.

Tri-(phénylsulfonyl)-méthanes (IV) *obtenus.*

Positions de X.	F (°C). Trouvés.	F (°C). Littérature.	Formules.		Analyses. C.	H.	S.
Pas de substituant....	215-216 (Et OH)	215 (6)	$C_{19}H_{16}O_6S_3$		–	–	–
4, 4', 4"-CH₃.........	225-226 (Et OH)	–	$C_{22}H_{22}O_6S_3$	calc. :	55,21	4,63	20,1
				tr. :	55,23	4,72	19,99
4, 4', 4"-OCH₃.......	167-168 (Et OH)	–	$C_{22}H_{22}O_9S_3$	calc. :	50,18	4,21	18,27
				tr. :	50,22	4,02	18,16
4, 4', 4"-F...........	245-246 (Et OH)	–	$C_{19}H_{13}F_3O_6S_3$	calc. :	46,52	2,67	19,61
				tr. :	46,69	2,65	19,50
4, 4', 4"-Cl..........	245-246 (AcOH)	–	$C_{19}H_{13}Cl_3O_6S_3$	calc. :	42,53	2,54	17,77
				tr. :	42,27	2,42	17,78
4, 4', 4"-Br..........	256-257 (AcOH)	–	$C_{19}H_{13}Br_3O_6S_3$	calc. :	33,89	1,94	14,29
				tr. :	34,15	1,98	14,06

et une fonction sulfone (caractérisée par sa vibration symétrique vers 1150-1155 cm^{-1} et par sa vibration antisymétrique vers 1340-1345 cm^{-1}).

On dissout 0,02 mole de trisulfure (II) dans 200 ml d'éther anhydre. A la solution agitée et refroidie de telle sorte que la température reste voisine de 20°, on ajoute goutte à goutte une solution d'acide peracétique de Swern [7] (correspondante à 0,06 mole d'oxygène). Le produit d'oxydation précipite peu à peu dans l'éther. On laisse 12 h en contact. Le rendement est quantitatif si la température est restée constante.



(V)

2. La molécule (III) beaucoup moins sensible aux acides est oxydée jusqu'à la trisulfone (IV) par une solution acétique d'eau oxygénée à 30 %, selon une méthode donnée dans la Note précédente [5].

La liste des trisulfones est moins importante que celle des trisulfures correspondants, cela est dû notamment à l'impossibilité de dissoudre certains de ceux-ci dans l'éther. L'acétone, le chloroforme, le T. H. F. conduisent à la coupure du trisulfure.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

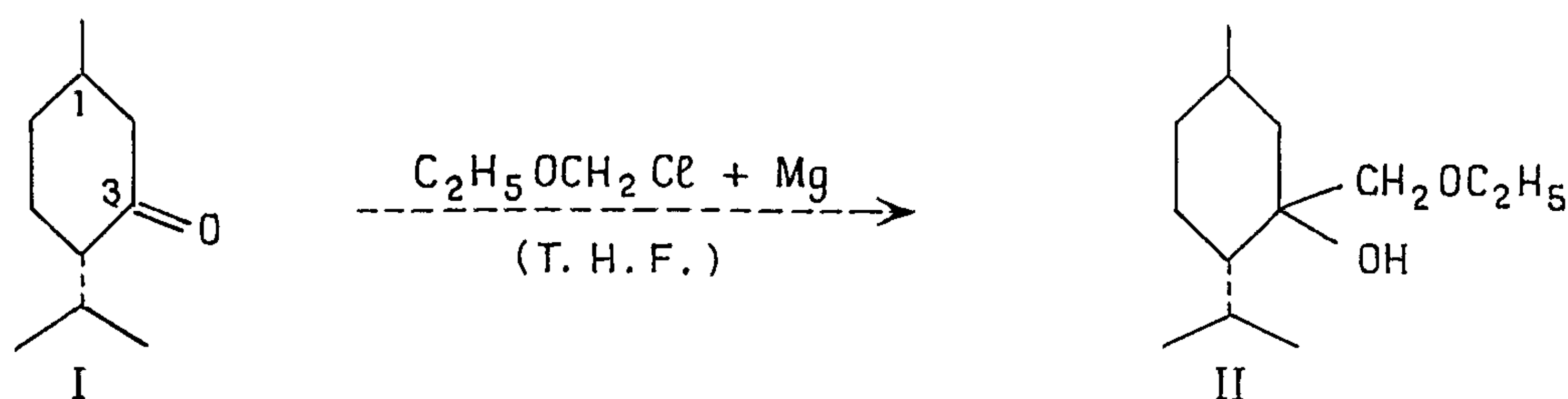
(1) F. Arndt, *Ann. Chem.*, 384, 1911, p. 338.
(2) F. Arndt, *Ibid.*, 396, 1913, p. 18.
(3) S. Gabriel, *Ber.*, 10, 1887, p. 185.
(4) J. Houben et K. L. M. Schultze, *Ber.*, 44, 1911, p. 3240.
(5) G. Jeminet et A. Kergomard, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2248.
(6) E. Laves, *Ber.*, 25, 1892, p. 348.
(7) D. Swern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 412.

(*Laboratoire de chimie organique* 3, *Faculté des Sciences*, 17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'aldéhyde dérivé de la menthone par condensation magnésienne, suivie de déshydratation.* Note (*) de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction magnésienne déjà appliquée au camphre, au norcamphre [1] et à la fenchone [2] est étudiée sur une autre cétone terpénique, cette fois non « pontée » : la menthone. Les substituants ne provoquant pas ici un encombrement stérique notable, le monoéther de glycol est obtenu avec un bon rendement : 72-75 %, comparable à celui qui a été atteint avec le norcamphre. La déshydratation de ce composé conduit dans de bonnes conditions à l'aldéhyde *p*-menthane-3 carbonique, à partir duquel ont été préparés l'acétal et le produit de condensation avec l'acétone. L'acide *p*-menthane-3 carboxylique se forme par autoxydation de l'aldéhyde.

Comme la fenchone, la menthone (I) est une cétone terpénique triméthylée, mais moins encombrée au voisinage du carbonyle : en effet, le groupement gem-diméthyle, faisant partie d'un isopropyle et porté par un carbone exocyclique, se trouve en β du C=O ainsi que le troisième groupe méthyle; elle n'est donc que monosubstituée en α.



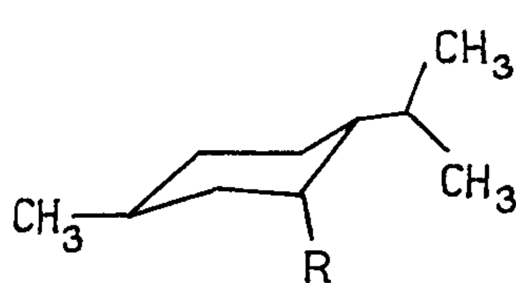
Nous avons utilisé une *l*-menthone partiellement racémisée : rotation [3] $(\alpha)_{578}^{25,5}$ — 5°,89, [$É_{13}$ 87-88°; n_D^{24} 1,4491; d_{23}^{23} 0,8924; infrarouge : ν (C=O) à 1705 cm^{-1}], sur laquelle la réaction du magnésien de l'éther chlorométhyl-éthylique, selon la méthode déjà utilisée [4], conduit avec un rendement de 72-75 % à un monoéther de glycol (II). Ce composé, d'odeur douceâtre, présente les constantes suivantes : $É_{10}$ 116-119°; $n_D^{22,5}$ 1,4574; d_{24}^{24} 0,9256; $(\alpha)_{578}^{23}$ — 0°,20 pour une fraction $É_{10}$ 116° et + 0°,28 pour une fraction $É_{10}$ 119° (il est possible que nous soyons en présence du mélange des deux diastéréoisomères). Analyse : $C_{13}H_{26}O_2$, calculé %, C 72,84; H 12,23; trouvé %, C 72,63; H 12,35. Infrarouge : on observe la disparition de la bande carbonyle et l'apparition des bandes caractéristiques d'une fonction alcool [ν (OH) : 3 450 cm^{-1}; ν (C—O) : 1112 cm^{-1}]; on remarque également des bandes caractéristiques des groupes gem-diméthyle et CH_2 à 1385 cm^{-1} (forte) et 1365 cm^{-1} (plus faible) alors qu'à l'inverse, dans la menthone, à 1385 cm^{-1} se situe une inflexion et à 1365 cm^{-1} une bande forte.

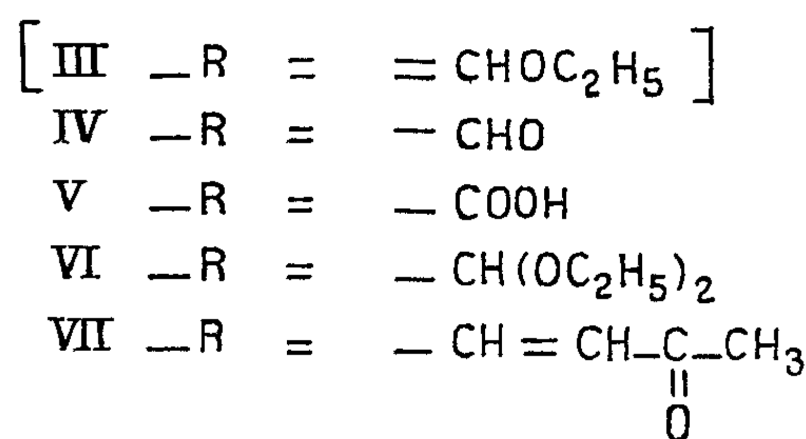
On récupère 20 à 23 % de cétone de départ inattaquée et le résidu de la réaction est très faible.

La déshydratation de ce composé est effectuée par chauffage à reflux sur un peu d'hydroquinone et sous atmosphère d'azote, avec une fois et demie son poids d'acide formique à 98 %. Il a été vérifié qu'une durée de chauffage de 15 mn, égale à celle des précédentes expériences, entraîne ici une formation importante (35-38 %) de produit résiduel : un hydrocarbure [5], huile jaune clair à odeur de vernis; cette proportion dépasse 50 % lorsque le chauffage est maintenu pendant plus de 1 h et il faut le réduire à 5 mn seulement pour obtenir, sans nécessité d'hydrolyse acide, un rendement maximum de 87 % en aldéhyde recherché. L'observation de la variation de la coloration pendant ce chauffage à reflux est une utile indication pour limiter sa durée.

Cet aldéhyde *p*-menthane-3 carbonique (IV), de forte odeur mentholée, avait seulement jusqu'ici été préparé [6] à partir de l'acide correspondant sans que ses constantes aient été données; celles que nous obtenons sont les suivantes : $É_{13}$ 99-101°; $É_{0,6}$ 59-60°; n_D^{23} 1,4577; d_{20}^{20} 0,8923; $(\alpha)_{578}^{25}$ — 20°,26. Analyse : $C_{11}H_{20}O$, calculé %, C 78,51; H 11,98; trouvé %, C 78,64; H 11,95. Infrarouge : $\nu(C{=}O)$ à 1725 cm^{-1}, ν(C—H aldéhydique) à 2 690 cm^{-1}. Dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune d'or), F 193,5-195° (éthanol). Analyse : $C_{17}H_{24}O_4N_4$, calculé %, C 58,60; H 6,94; N 16,09; trouvé %, C 58,55; H 7,15; N 16,15.

On considère que l'obtention d'une seule forme (ou d'une forme prédominante)de l'aldéhyde est possible, même dans le cas d'un mélange initial des deux isomères du monoéther de glycol, la réaction se faisant probablement par l'intermédiaire de l'éther d'énol (III), composé non isolé, mais pour lequel il ne peut y avoir qu'une seule structure.





De même que les aldéhydes dérivés du camphre, du norcamphre et de la fenchone, cet aldéhyde subit une *autoxydation* : celle-ci peut être suivie par l'évolution des spectres dans l'infrarouge et de l'indice de réfraction. Bien que moins rapide que dans les deux derniers cas cités, elle est cependant complète; la présence d'hydroquinone ralentit considérablement cette oxydation.

L'acide *p*-menthane-3 carboxylique (IV) présente les constantes : $É_{20}$ 152-160°; $n_D^{24,5}$ 1,4640; $d_{24,5}^{24,5}$ 0,9735; $(\alpha)_{578}^{25,5}$ — 12°,63, $[\alpha]_{578}^{25}$ — 15°,60 (benzène, $c = 5$ %), — 12°,11 (éthanol, $c = 5$ %), il n'y a donc pas d'effet de solvant notable (alors qu'aux mêmes concentrations les pouvoirs

rotatoires de l'acide fenchane-2 carboxylique étaient respectivement dans ces deux solvants $[\alpha]_{578}^{25} + 3^{\circ},53$ et $- 4^{\circ},81$). Analyse : $C_{11}H_{20}O_2$, calculé %, C 71,69; H 10,94; trouvé %, C 71,85; H 10,85. Infrarouge : ν (C=O) à 1698 cm^{-1} et $\nu\,[(CH_3)_2]$ à 1370 et 1385 cm^{-1}, bandes d'intensité équivalente alors que pour l'aldéhyde, seule la bande à 1370 cm^{-1} apparaît nettement, l'autre n'étant que sous forme d'une inflexion.

L'acide dont l'odeur, différente de celle de l'aldéhyde, reste toutefois mentholée, est un liquide visqueux : des essais de cristallisation dans le méthanol aqueux et l'éther de pétrole n'ont pas jusqu'ici donné de résultats. Deux isomères de cet acide, obtenus conjointement par carbonatation du magnésien du chlorure ou du bromure de *p*-menthyle ont été décrits [([8]), ([9])], l'un cristallisé F 60 à 66°, l'autre liquide; leur stéréochimie n'est pas encore établie; cette même méthode a aussi conduit à la forme solide seule ([7]), et l'action de l'oxyde de carbone sur le menthol, sous pression en présence d'acide sulfurique ([10]), a donné l'isomère liquide.

L'acétal (V) a été préparé dès la formation de l'aldéhyde par réaction avec l'orthoformiate d'éthyle (Rdt 76 %); ses constantes sont : $É_{22}$ 136-137°; $É_{0,7}$ 95,5-96°; $n_D^{24,5}$ 1,4459; $d_{24,5}^{24,5}$ 0,8907; $(\alpha)_{578}^{25,5} - 22^{\circ},18$. Analyse : $C_{15}H_{30}O_2$, calculé %, C 74,32; H 12,48; trouvé %, C 74,33; H 12,20; Infrarouge : deux bandes éthoxy- à 1065 et 1120 cm^{-1}; la bande C=O a totalement disparu.

De même, par condensation immédiate de l'aldéhyde sur l'acétone en présence de potasse méthanolique, selon une méthode que nous avons déjà utilisée ([11]), la cétone éthylénique : la (*p*-menthyl-3')-1 butène-1 one-3 (VI) a été obtenue (Rdt 48 %). C'est un liquide d'odeur fruitée agréable, sur lequel le test à l'iodoforme caractérisant la fonction $-CO-CH_3$, est positif; il a les constantes suivantes : $É_{0,6}$ 104-106°; $n_D^{21,5}$ 1,4814; $d_{18,5}^{18,5}$ 0,9079; $(\alpha)_{578}^{25} - 39^{\circ},30$. Analyse : $C_{14}H_{24}O$, calculé %, C 80,71; H 11,61; trouvé %, C 80,66; H 11,34. Infrarouge : bandes C=O à 1678 cm^{-1} et HC=CH conjugué trans à 1626 et 982 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max}(C=C) : 2 310 Å, $\varepsilon = 14\,500$; dinitro - 2.4 phénylhydrazone (rouge vermillon) F 124-125° (éthanol). Analyse : $C_{20}H_{28}O_4N_4$, calculé %, C 61,84; H 7,27; N 14,42; trouvé %, C 61,63; N 7,68; N 14,52.

En conclusion, cette étude jointe aux travaux antérieurs [([1]), ([2]), ([11])], montre l'importance prépondérante du groupement gem - diméthyle, lorsqu'il est porté par le carbone en α de la fonction cétone, dans le rendement de ces condensations magnésiennes. Si ce groupe gem-diméthyle est remplacé par un isopropyle, comme c'est le cas dans la menthone, l'encombrement stérique se trouve suffisamment diminué pour que le rendement de la réaction devienne plus de deux fois supérieur à celui de la fenchone, et comparable à celui d'une cétone non méthylée comme le norcamphre ou la cyclohexanone.

Par rapport aux cyclohexanones α-méthylées, on constate qu'il est supérieur dans tous les cas. Il est néanmoins inférieur à celui d'une β, β, β'-cyclo-

hexanone telle que la dihydroisophorone. Il semblerait donc qu'un substituant méthyle en α diminue le rendement de la réaction, alors qu'un substituant méthyle en β la favorise.

Nous grouperons l'ensemble des résultats sous forme de tableau, lors de l'étude comparative avec la camphénylone qui fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) M. DE BOTTON et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6449.

(2) M. DE BOTTON et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 173.

(3) Toutes les rotations ont été mesurées sous tube de 10 cm.

(4) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 459.

(5) Cet hydrocarbure : $É_{0,6}$ 144-145°, $n_D^{20.5}$ 1,5115, $d_{21,5}^{21,5}$ 0,9302, analyse correspondant à $C_{22}H_{36}$, masse moléculaire confirmée par tonométrie, peut être le produit de condensation duplicative de l'aldéhyde (par perte de 2 molécules d'H_2O).

(6) E. A. LÜCK, *Apotheker Zeitung*, 36, 1921, p. 279; *Chem. Zentralblatt*, 1921, vol. III, p. 721.

(7) N. ZELINSKY, *Berichte*, 35, 1902, p. 4417.

(8) N. KURSSANOW, *J. Russian Phys.-Chem. Soc.*, 46, 1914, p. 815, 823, 825 et 831; 48, 1916, p. 862-867; *Chem. Zentralblatt*, 1915, vol. I, p. 893; 1923, vol. I, p. 1275; *Chem. Abstr.*, 9, 1915, p. 1751.

(9) J. G. SMITH et G. F. WRIGHT, *J. Org. chem.*, 17, 1952, p. 1116.

(10) K. V. PUZITSKII, YA. T. EIDUS, K. V. RYABOVA et I. V. GUSEVA, *Zhur. Obs. Khim.*, 33 (4), 1963, p. 1269; *Chem. Abstr.*, 59, 1963, p. 11282 h.

(11) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2186 et 2866.

(Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acides gras gem-diméthylés par la méthode d'hydrogénolyse désulfurante de dérivés du thiophène.* Note (*) de MM. NGUYEN P. BUU-HOÏ, NGUYEN D. XUONG et NGUYEN V. BAC, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acides gras *gem*-diméthylés peuvent être aisément synthétisés par hydrogénolyse désulfurante de dérivés appropriés du thiophène au moyen du nickel Raney; on donne comme exemple la synthèse de l'acide diméthyl-7.7 octanoïque et de l'acide diméthyl-8.8 pélargonique.

Les acides gras *gem*-dialcoylés, en général, et ceux qui sont *gem*-diméthylés, en particulier, sont encore des substances peu connues et réputées d'accès difficile, alors qu'ils possèdent des propriétés biologiques intéressantes, plus ou moins liées à leur métabolisation, différente de celle des autres acides gras [1]. Il y a déjà quelques années, nous avions signalé avec M. Sy [2], qu'on pouvait préparer aisément l'un des termes inférieurs de cette série, *l'acide diméthyl*-6.6 *heptanoïque*, par hydrogénolyse désulfurante de l'acide tertiobutyl-5 thénoïque-2 au moyen de l'alliage de Raney en milieu alcalin. Dans la présente Note, nous montrons que cette observation peut être élargie en une méthode générale très commode pour la préparation des homologues supérieurs de cet acide. Nous donnerons ici deux exemples : la synthèse de *l'acide diméthyl*-7.7 *octanoïque* (V), et celle de *l'acide diméthyl*-8.8 *pélargonique* (X).

A. *Acide diméthyl*-7.7 *octanoïque*. — *a*. La préparation de ce corps comporte, comme premier stade, la réaction de Friedel-Crafts du chlorure de pivaloyle sur le thiophène. A une solution de ce chlorure d'acide (109 g) et de thiophène (152 g) dans du sulfure de carbone (400 ml), on ajoute par petites portions, et en maintenant la température en dessous de 15°, 280 g de chlorure stannique, sous agitation. On continue l'agitation pendant 3 h, décompose sur de la glace et de l'acide chlorhydrique, isole la cétone formée comme d'ordinaire, et la purifie par distillation fractionnée; Rdt 85 g de *pivaloyl*-2 *thiophène* (I), huile incolore, d'odeur agréable, $É_{22}$ 124-126°, n_D^{19} 1,5359 $C_9H_{12}OS$, calculé %, C 64,3 et H 7,2; trouvé %, C 64,3 et H 7,3).

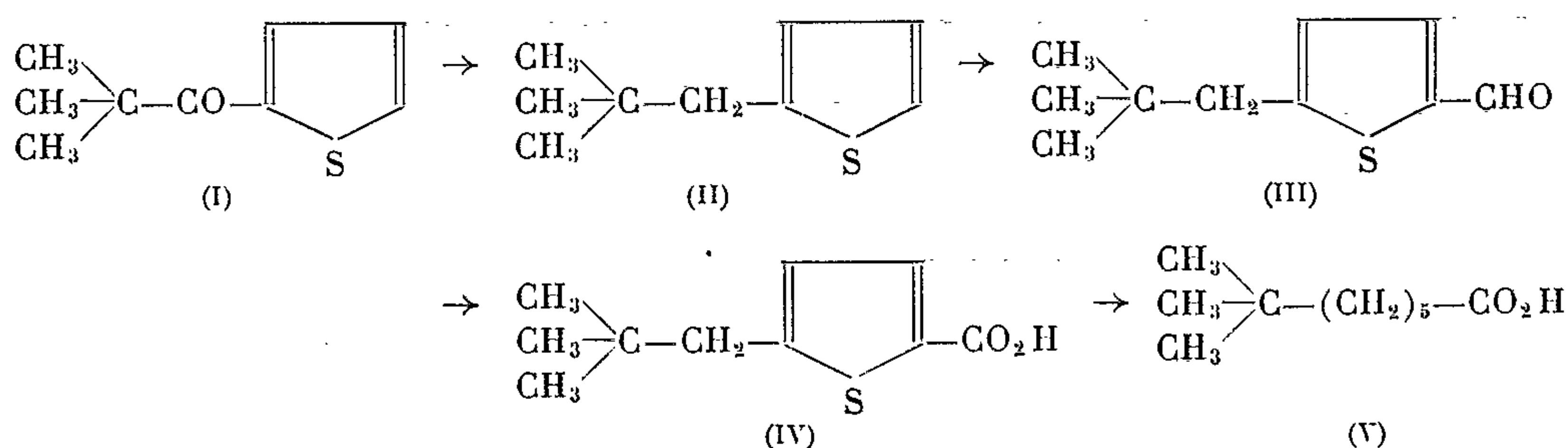
b. La réduction de cette cétone (45 g) par l'hydrate d'hydrazine à 98 % (45 g) et la potasse (40 g) au sein du diéthylèneglycol (80 ml) dans les conditions habituelles de la réaction de Wolff-Kishner modifiée par Huang-Minlon [3], fournit, avec 75 % de rendement, le *néopentyl*-2 *thiophène* (II), liquide incolore, d'odeur aromatique, $É_{21}$ 78°, n_D^{19} 1,4943 ($C_9H_{14}S$, calculé %, C 70,1 et H 9,2; trouvé %, C 70,1 et H 9,3).

c. La formylation du néopentyl-2 thiophène (12 g), réalisée avec la diméthylformiamide (8 g) en présence d'oxychlorure de phosphore (15 g), selon une technique souvent décrite [4], fournit le *néopentyl*-2 *formyl*-5

thiophène (III) avec 48 % de rendement, sous forme d'une huile jaune pâle, $É_{21}$ 141-142°, n_D^{21} 1,5402 ($C_{10}H_{14}OS$, calculé %, C 65,9 et H 7,7; trouvé %, C 66,1 et H 7,9).

d. L'oxydation de l'aldéhyde (III) en *acide néopentyl*-2 *thénoïque*-5 (IV) a été effectuée en traitant l'aldéhyde (5,5 g) par une suspension aqueuse d'oxyde d'argent préparée extemporanément (à partir de 11 g de nitrate d'argent et 5 g de soude dans 60 ml d'eau), la réaction se faisant à basse température (refroidissement par l'eau glacée), et sous agitation pendant 5 h (ajouter l'aldéhyde par portions de 1 g); après 12 h de repos, on essore, lave le précipité métallique à l'eau chaude, et acidifie le filtrat par HCl concentré : l'*acide* (IV), qui précipite, cristallise de l'éthanol aqueux en fines aiguilles incolores, F 142°, le rendement de l'oxydation étant de 80 % ($C_{10}H_{14}O_2S$, calculé %, C 60,6 et H 7,1; trouvé %, C 60,5 et H 7,0).

e. L'hydrogénolyse désulfurante de l'acide (IV), réalisée avec l'alliage de Raney en milieu soude aqueuse dans les conditions habituelles déjà décrites souvent ([5]), a donné, avec 60 % de rendement, *l'acide diméthyl*-7.7 *octanoïque* (V), sous forme d'une huile incolore, $É_{22}$ 151-152°, n_D^{25} 1,4330 ($C_{10}H_{20}O_2$, calculé %, C 69,7 et H 11,7; trouvé %, C 69,7 et H 11,6); *l'amide de cet acide cristallise de l'éthanol en paillettes incolores*, F 92° ($C_{10}H_{21}ON$, calculé %, C 70,1 et H 12,4; trouvé %, C 70,2 et H 12,3).



B. *Acide diméthyl*-8.8 *pélargonique*. — La synthèse de cet acide passe par des stades analogues à ceux qui viennent d'être décrits :

1° Préparation du (*diméthyl*-3.3 *butyroyl*)-2 *thiophène* (VI) à partir du thiophène et du chlorure de diméthyl-3.3 butyroyle, avec 70 % de rendement; la cétone (VI) est un liquide incolore, $É_{12}$ 120-122°, $n_D^{21,5}$ 1,5271 ($C_{10}H_{14}OS$, calculé %, C 65,9 et H 7,7; trouvé %, C 65,7 et H 7,8).

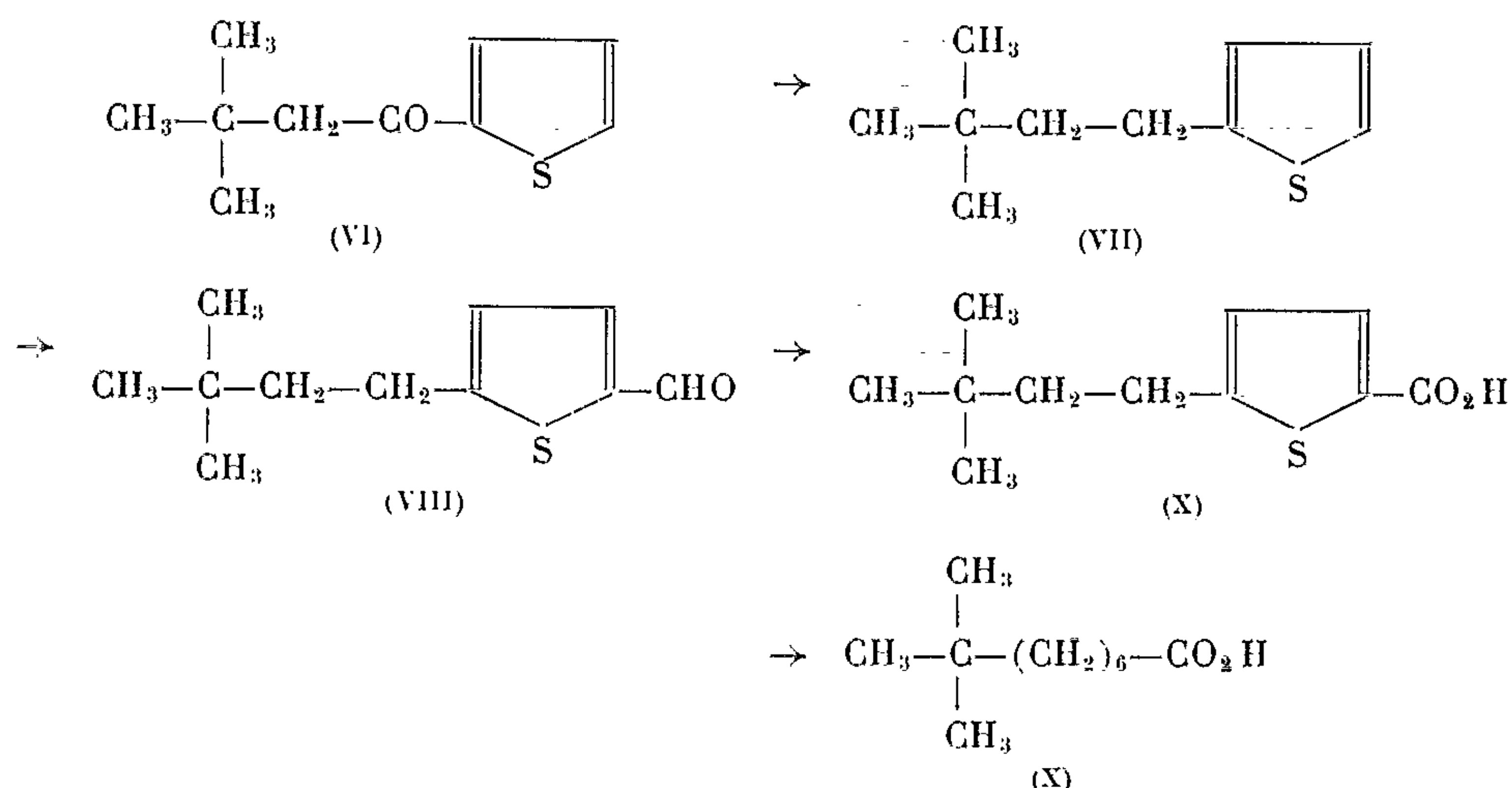
2° Réduction de cette cétone en (*diméthyl*-3.3 *butyl*)-2 *thiophène* (VII), s'effectuant avec 70 % de rendement en un liquide incolore, d'odeur aromatique agréable, $É_{13}$ 91-93°, n_D^{18} 1,4961 ($C_{10}H_{16}S$, calculé %, C 71,4 et H 9,6; trouvé %, C 71,3 et H 9,8).

3° La formylation du composé (VII), effectuée avec 50 % de rendement, a fourni le (*diméthyl*-3.3 *butyl*)-2 *formyl*-5 *thiophène* (VIII) sous forme d'une huile jaune pâle, $É_{14}$ 147-148°, n_D^{23} 1,5342 ($C_{11}H_{16}OS$, calculé %,

C 67,3 et H 8,2; trouvé %, C 67,2 et H 8,4); la *thiosemicarbazone* correspondante cristallise de l'éthanol en aiguilles jaune pâle, F 164° ($C_{12}H_{19}N_3S_2$, calculé %, N 15,6; trouvé %, N 15,5).

4° L'oxydation de l'aldéhyde (VIII) donne, avec 60 % de rendement, l'acide (*diméthyl*-3.3 *butyl*)-2 *thénoïque*-5 (IX), cristallisant de l'éthanol aqueux en paillettes nacrées, incolores, F 101° ($C_{11}H_{16}O_2S$, calculé %, C 62,3 et H 7,6, trouvé %, C 62,1 et H 7,7).

5° L'hydrogénolyse désulfurante de l'acide (IX) fournit, avec 60 % de rendement, *l'acide diméthyl*-8.8 *pélargonique* (X), liquide incolore, $\acute{E}_{15}$ 151°, n_D^{22} 1,4370 ($C_{11}H_{22}O_2$, calculé %, C 70,9 et H 11,9; trouvé %, C 71,0 et H 11,8); *l'amide diméthyl*-8,8 *pélargonique* cristallise de l'hexane en prismes incolores, F 97° ($C_{11}H_{23}ON$, calculé %, C 71,3 et H 12,5; trouvé %, C 71,3 et H 12,5).



(*) Séance du 23 novembre 1964.

(¹) *Voir*, par exemple, N. P. Buu-Hoï et R. Ratsimamanga, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 189 et 362.

(²) M. Sy, N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1975.

(³) *Cf.* H. Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

(⁴) *Voir*, par exemple, N. H. Nam, N. P. Buu-Hoï et N. D. Xuong, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1690.

(⁵) *Cf.* N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong et N. V. Bac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1586.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétol pentaphénylcyclopenténique et acides acycliques, isomères, apparentés. Mécanisme de la dismutation du pentaphénylcyclopentadiénol.* Note de MM. **Guy Rio** et **André Ranjon**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Autoxydation alcaline de la Δ^3-pentaphénylcyclopenténone en pentaphénylcyclopentène-3 ol-2 one, isomérisée par les acides minéraux en acide *cis*-pentaphénylpentadiénoïque. Isolement de petites quantités de l'acide *trans* dans la dismutation du pentaphénylcyclopentadiénol. Mécanisme de cette dismutation.

Il avait été indiqué [1] que le traitement acide (CH_3CO_2H à 5 % de H_2SO_4) du carbinol I produisait une dismutation, avec formation de l'hydrocarbure II (45 %) et d'un composé oxygéné, $C_{35}H_{26}O_2$, F_{inst} 228-230° (35 %), considéré d'abord comme le cétol V [1], puis caractérisé comme acide pentaphénylpentadiénoïque isomère, III [2].

a. Nous venons d'obtenir un α-cétol, VII, $C_{35}H_{26}O_2$, F_{inst} 175-176°, isomère de l'acide III, par autoxydation alcaline de la cétone VI [1] (barbotage d'air dans une solution benzénique de VI, en présence de potasse en poudre, à température ordinaire); cette autoxydation avait été mentionnée [3]. Le produit primaire devrait être un α-cétohydroperoxyde; on ne l'a pas caractérisé; il se décompose peut-être en le cétol VII, car la cristallisation de ce dernier est relativement lente.

La structure du cétol ne fait aucun doute [ultraviolet (éthanol 95 %) : inflexion vers 248 mμ (log ε 4,165); infrarouge ($CHCl_3$) : ν(OH) 3 540 et 3 300 cm^{-1}, ν(C = O) 1750 cm^{-1}]. Les réactions suivantes sont également caractéristiques.

La chloruration ($SOCl_2$-benzène ou $SOCl_2$-pyridine-éther) donne l'α-chlorocétone X, antérieurement décrite [(1), (2)].

L'estérification (anhydride acétique-pyridine) fournit l'α-acétoxycétone XI, $C_{37}H_{28}O_3$, F_{inst} 222-224°; ultraviolet (éthanol 95 %) : λ_{max}268 mμ (log ε 4,105); infrarouge : ν(C = O) 1750 cm^{-1} ($CHCl_3$), 1740 et 1770 cm^{-1} (KBr).

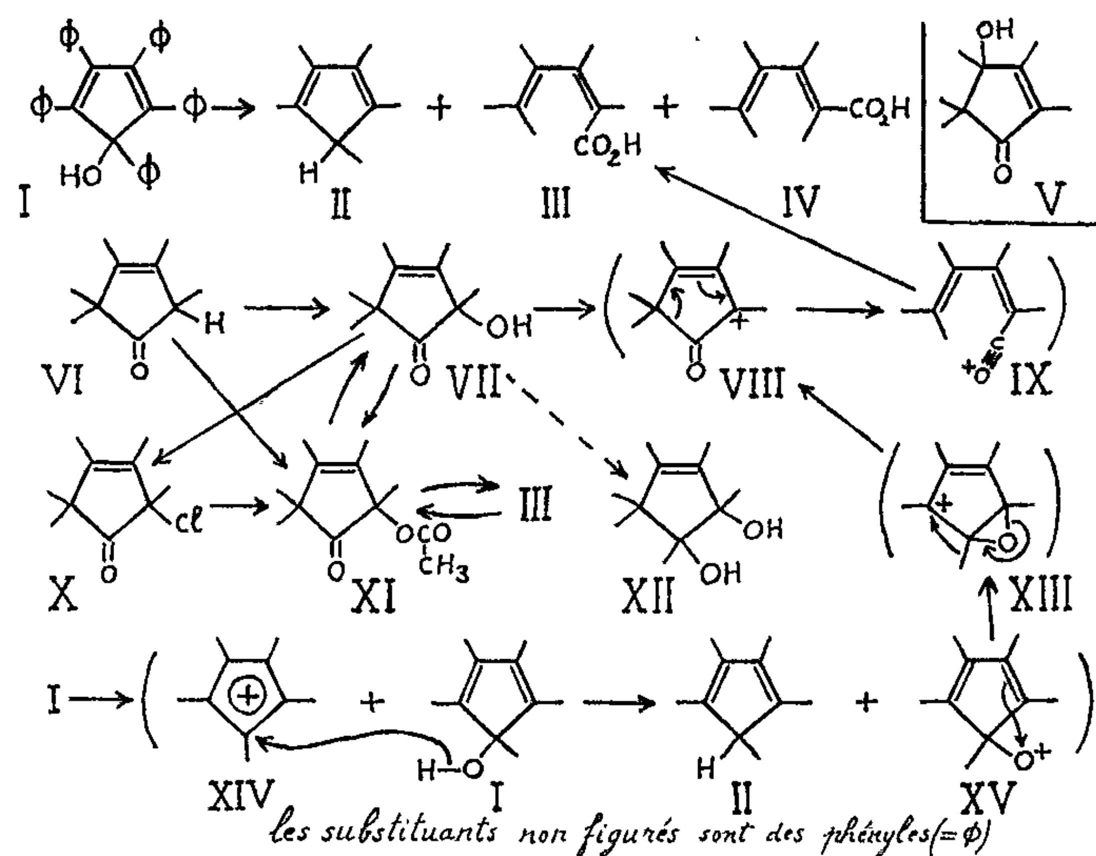
On peut obtenir cette α-acétoxycétone de trois autres manières; deux de celles-ci ne sont que les transformations, normales, de l'α-chlorocétone X sous l'influence de l'acétate de potassium en acide acétique ou de l'acétate d'argent en benzène, et de la cétone VI par le tétraacétate de plomb. La dernière est la cyclisation de l'acide III par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique, réaction qu'on peut comparer à la cyclisation spontanée du chlorure de l'acide III en α-chlorocétone X [2].

La saponification alcaline de l'acétoxycétone XI redonne le cétol VII, mais l'hydrolyse acide est toute différente, comme nous allons le voir.

Toutefois, la phénylation, qui aurait transformé le cétol VII en hexaphénylcyclopentènediol-1.2, XII, ne s'étant pas produite avec C_6H_5MgBr, on n'a pas cru devoir insister pour le moment.

La propriété remarquable du cétol VII est son isomérisation par les acides minéraux (notamment H_2SO_4-CH_3CO_2H) avec ouverture du cycle et formation de l'acide III; son ester acétique, XI, se comporte de même. La réaction est très facile et rapide, avec apparition intermédiaire d'une coloration rouge.

Il est à supposer que le mécanisme de cette isomérisation comporte la formation d'un carbocation α-cétonique, VIII, dont l'isomérisation par ouverture du cycle donne l'ion acylium IX (peut-être responsable de la coloration rouge observée), hydrolysé ensuite en acide III.



Le processus se déroulerait en sens inverse pour le cyclisation ci-dessus de l'acide III en α-acétoxycétone XI, ainsi que pour l'isomérisation du chlorure de l'acide III en α-chlorocétone X [(1), (2)]; dans ce dernier cas, cependant, un mécanisme de transfert électronique circulaire n'est pas invraisemblable.

b. On est conduit tout naturellement à admettre que le même carbocation α-cétonique VIII se forme également lors de la dismutation du carbinol I. Il est à remarquer que ce carbocation cétonique est isomère de l'ion oxénium XV dérivant du carbinol I par perte d'un ion hydrure enlevé à son hydroxyle. De telles transformations sont, pour la plupart des alcools, très peu probables. Dans notre cas, cependant, il est licite de supposer que le carbinol I se transforme pour une part, sous l'influence de l'acide fort, en carbocation pentaphénylcyclopentadiénylium, XIV; cet ion, mis en évidence récemment [(4), (5)], est très réactif, puisqu'il peut soustraire un ion hydrure au tropilidène, avec obtention de l'hydrocarbure II et d'ion tropylium (4). Ce carbocation XIV enlèverait donc un ion hydrure à une autre molécule de carbinol I, ce qui expliquerait ainsi la formation de l'hydrocarbure II.

Il faut alors considérer l'isomérisation de l'ion oxénium XV en carbocation cétonique VIII. La charge positive de l'oxygène pourrait être neutra-

lisée par un doublet π du diène, avec formation d'un carbocation α-époxydique, XIII, certainement moins instable que l'ion oxénium XV. Une migration pinacolique d'un phényle vers le carbone positif, accompagnée d'une ouverture du cycle époxydique, amènerait alors au carbocation α-cétonique ci-dessus, VIII ([6]).

c. La grande facilité de l'ouverture du cycle du cétol VII, ainsi que de sa refermeture, et le mécanisme ci-dessus, conduisent à supposer que l'acide pentaphénylpentadiénoïque, F_{inst} 228-230°, a la configuration *cis*, III. Nous avons justement isolé un second acide, jaune comme le premier, isomère, $C_{35}H_{26}O_2$, F_{inst} 198-200°; ultraviolet (éthanol 95 %) : λ_{max} 242 mμ (log ε 4,42), 290 mμ (4,255), inflexion vers 328 mμ (4,025); infrarouge ($CHCl_3$) : ν(OH) 2 900 et 2 600 cm^{-1}, ν(C = O) 1680 cm^{-1}.

Il s'obtient en faibles proportions (5 % environ), lors de la dismutation du carbinol I, à l'état de sel sodique par chromatographie des liqueurs mères neutralisées par $NaHCO_3$.

C'est un acide moins faible que le premier, dont le pK est de 5,5-6 ([2]), valeur anormalement élevée pour un acide carboxylique ($NaHCO_3$ ne l'extrait pas) : le pK du second acide est de 4,5-5 (extrapolation des valeurs obtenues sur des solutions dans des mélanges eau-éthoxyéthanol); cette valeur est cette fois presque normale, puisque le pK de l'acide *trans-trans*-phényl-5 pentadiénoïque, mesuré dans les conditions ci-dessus, est de 4,4 environ [4,42-4,43 selon ([7])].

Il forme un ester méthylique par CH_2N_2 : $C_{36}H_{28}O_2$, F_{inst} 158-160°. Sans doute est-il l'isomère *trans*, IV, du premier acide, III. La plus grande gêne stérique du carboxyle de l'acide *cis*, III, serait peut-être une des causes de sa très faible acidité.

Le second acide, IV, s'isomérise partiellement en le premier, III, par irradiation de ses solutions éthérées (quelques heures au soleil).

Mais une irradiation prolongée (plusieurs jours) de l'un ou de l'autre fournit un troisième acide, isomère lui aussi, $C_{35}H_{26}O_2$, incolore, F_{inst} 273-274° [ultraviolet (éthanol 95 %) : λ_{max} 300 mμ (log ε 4,095); infrarouge (KBr) : ν(OH) 2 930, 2 630 cm^{-1}, ν(C = O) 1700 cm^{-1}], et dont la structure est encore inconnue.

Le mécanisme exposé ci-dessus permet aussi d'expliquer la formation de l'acide *trans*, IV, lors de la dismutation, en supposant une isomérisation *cis-trans*, sans doute relativement aisée, de l'ion acylium IX.

([1]) CH. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2441.
([2]) CH. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2967.
([3]) CH. DUFRAISSE, G. RIO et A. LIBERLES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1873.
([4]) R. BRESLOW, H. W. CHANG et W. A. YAGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2033.
([5]) H. VOLZ, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1899.
([6]) M. J. Mathieu (Roussel-Uclaf) a discuté ce mécanisme.
([7]) J. F. J. DIPPY et R. H. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1008.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur l'acidité de quelques hexoses.* Note (*) de Mme **Geneviève Guillot** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Georges Champetier.

Les pK thermodynamiques déterminés par électrométrie sont respectivement à 25° et à ± 0,04 unité près : 12,35 pour le glucose; 12,21 pour le fructose; 12,17 pour le sorbose; 12,13 pour le mannose. La valeur trouvée pour le glucose est en parfait accord avec une détermination antérieure de Kilde et Wynne-Jones. La reproductibilité des résultats atteste la relative stabilité de ces oses à l'abri de l'air jusqu'à pH 12,5.

Dans le cadre d'une étude de l'épimérisation des hexoses, il nous a paru nécessaire de connaître avec précision l'état d'ionisation de ces composés à un pH donné. Nous avons donc mesuré en solution aqueuse à 25° le pK de quatre hexoses : deux aldoses épimères, glucose et mannose et deux cétoses, fructose et sorbose.

Bien qu'elle soit d'une application particulièrement délicate lorsqu'il s'agit de mesurer l'ionisation d'acides aussi faibles, la seule méthode susceptible d'être envisagée ici nous a paru être la méthode électrométrique, les méthodes optiques usuelles ne pouvant donner d'indications précises (transparence des oses dans l'ultraviolet; trop faible différence entre les pouvoirs rotatoires de la substance neutre ou ionisée).

De la loi d'action de masse, appliquée à la dissociation de l'acide, on déduit l'équation bien connue

$$\mathrm{pK}_a = \mathrm{pH} - \log_{10}\frac{|\mathrm{A}^-|}{|\mathrm{AH}|} - \log\frac{\gamma_{\mathrm{A}^-}}{\gamma_{\mathrm{AH}}}.$$

En calculant le rapport $|\mathrm{A}^-|/|\mathrm{AH}|$ en fonction de c, concentration initiale de l'acide étudié, de x, concentration de soude ajoutée, et en écrivant que $|\mathrm{HO}^-| = \mathrm{K}_e/[(\mathrm{H}^+)\,\gamma_{\mathrm{HO}^-}]$ (K_e étant la constante d'ionisation de l'eau exprimée en termes d'activité), on obtient

$$\mathrm{pK}_a = \mathrm{pH} - \log_{10}\frac{x - \dfrac{\mathrm{K}_e}{(\mathrm{H}^+)}\dfrac{1}{\gamma_{\mathrm{HO}^-}}}{c - x + \left(\dfrac{\mathrm{K}_e}{\mathrm{H}^+}\right)\dfrac{1}{\gamma_{\mathrm{HO}^-}}} - \log\frac{\gamma_{\mathrm{A}^-}}{\gamma_{\mathrm{AH}}}.$$

On admet que γ_{AH} est constant et par convention égal à 1 pour les solutions aqueuses diluées. Nous avons calculé les coefficients d'activité des ions par la relation de Debye et Hückel en adoptant la valeur de 5 Å comme rayon ionique moyen.

Nous avons utilisé pour les titrages potentiométriques un pHmètre Radiometer 4 équipé d'une électrode en verre et d'une électrode au calomel. La jonction liquide est faite à l'aide d'une solution saturée de chlorure de potassium. Thamsen [1] a démontré que, dans des conditions identiques, l'électrode en verre donnait les mêmes résultats que l'électrode

d'hydrogène. Nous avons utilisé une électrode en verre Radiometer de type GB qui évite la correction d'ions sodium jusqu'à pH 12,5.

Les mesures ont été faites sur l'échelle des millivolts; l'appareil a été étalonné à l'aide de quatre tampons mis au point par le National Bureau of Standards [(2), (3)] : $HNaCO_3$, Na_2CO_3 0,025 M en chacun des constituants, pH_s 10,018; Na_2CO_3 0,01 M, pH_s 11,006; Na_3PO_4 0,01 M, pH 11,719; $Ca(OH)_2$ saturée à 25°, pH_s 12,454. Les valeurs de ces pH ont été déterminées avec des piles sans jonction liquide. Leur force ionique est faible et ne dépasse pas en tous cas $\mu = 0,1$. En portant E en millivolts en fonction du pH_s de ces tampons, on obtient une droite de pente théorique (RT Log 10/F = 0,059 V par unité de pH à 25°). Cette droite permet d'interpoler le pH des solutions à partir de la valeur lue de la force électromotrice. Cette méthode nous permet d'éliminer le mieux possible les erreurs dues aux potentiels de jonction.

On titre 25 ml de solution d'ose pur par la quantité théorique d'une solution de soude non carbonatée 10 fois plus concentrée, dans un récipient à double enveloppe qui permet de maintenir la température à $25 \pm 0,2°$ par circulation d'eau. Ce récipient est fermé par un bouchon en téflon muni d'ouvertures pour les deux électrodes, le thermomètre, la circulation d'azote, une burette à pointe plongeante. La burette a été remplie auparavant avec la solution de soude dans une atmosphère d'azote et l'on effectue le titrage lui-même sous azote afin d'éviter l'oxydation de l'hexose et la carbonatation de la soude par l'air.

Toutes les mesures ont été faites deux fois et nous avons titré chaque hexose à trois concentrations différentes (0,1, 0,05 et 0,02 M) afin de vérifier la reproductibilité des résultats lorsqu'on fait varier les corrections d'hydrolyse et d'activité. Les différentes valeurs obtenues nous ont conduits à admettre une incertitude de $\pm 0,04$ unité sur les pK des hexoses, en bon accord avec la limite d'erreur prévisible.

Nous avons vérifié que le pH et le pouvoir rotatoire des solutions d'hexoses partiellement neutralisées ne varient pas pendant un intervalle de temps dépassant la durée d'un titrage électrométrique. La fixité du pH indique l'absence de dégradation ou d'oxydoréductions sous l'action de la soude; celle du pouvoir rotatoire permet de vérifier qu'il n'y a pas d'épimérisation, ce qui n'est pas prouvé par la constance du pH, étant donné les faibles différences qui existent entre les constantes d'ionisation, alors qu'une épimérisation aurait modifié considérablement les valeurs des pouvoirs rotatoires.

D'autre part, dans une solution contenant 1/10 de molécule de glucose et 1/30 de molécule de soude, nous avons ajouté, soit du chlorure de sodium, soit du chlorure de potassium en quantités suffisantes pour atteindre la force ionique 0,05. Cette variation de la force ionique n'a pas eu d'influence sur la valeur thermodynamique de la constante d'ionisation.

Les constantes d'ionisation de ces mêmes hexoses ont été mesurées dès le début du siècle. Parmi les valeurs trouvées, les plus précises nous paraissent être celles de Michaelis et Rona ([4]) mais il nous semble fort difficile de comparer leurs résultats aux nôtres étant donné l'importante évolution des théories et des techniques électrochimiques. Plus récemment les résultats indiqués par Schaal ([5]) sont assez éloignés des nôtres, mais ils ont été obtenus à 32°,8 et dans des conditions très différentes (cryoscopie dans un eutectique salin de force ionique très élevée). Les valeurs n'ont donc pas la même signification thermodynamique (il faut cependant signaler que la méthode cryoscopique présente l'avantage d'atteindre la seconde acidité des hexoses vers pH 14, ce qui est évidemment impossible par électrométrie). Thamsen ([1]) a mesuré le pK_a du glucose à 0 et 18°; ses valeurs sont respectivement 12,92 et 12,43. Par ailleurs, Kilde et Wynne-Jones ([6]), à partir de mesures cinétiques de mutarotation, ont déterminé par le calcul la constante d'ionisation du glucose à différentes températures. Ils donnent $pK_a = 12{,}85$ à 0°, $12{,}43_5$ à 18° et 12,34 à 25°, en bon accord avec les déterminations de Thamsen et en très bon accord avec notre résultat.

	Fructose.	Glucose.	Mannose.	Sorbose.
M/10.......	12,22-12,20-12,22(*)	12,31-12,33	12,13-12,14	12,18-12,19
M/20.......	12,20-12,19	12,34-12,37	12,13-12,16	12,18
M/50.......	12,20-12,22	12,34-12,39	12,10	12,16-12,16
pK_a........	12,21 ± 0,04	12,35 ± 0,04	12,13 ± 0,04	12,17 ± 0,4

(*) Ces valeurs représentent les moyennes des valeurs calculées à différents taux de neutralisation.

Alors que les deux cétoses étudiés ont des acidités presque égales, le glucose est un acide nettement plus faible que le mannose. La différence entre les acidités des deux épimères est tout à fait significative et l'on peut espérer qu'une généralisation de ces mesures permettrait d'établir des relations entre les constantes d'ionisation et les conformations.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

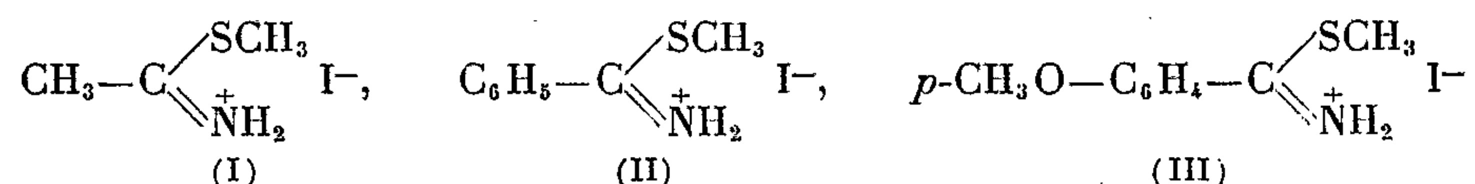
([1]) J. Thamsen, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 270-284.
([2]) R. G. Bates, G. D. Pinching et E. R. Smith, *J. Res. N. B. S.*, 45, 1950, p. 418-429.
([3]) R. G. Bates, V. E. Bower et E. R. Smith, *J. Res. N. B. S.*, 56, 1956, p. 305-312.
([4]) L. Michaelis et P. Rona, *Biochem. Z.*, 49, 1913, p. 232-248.
([5]) R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 719-740 et 784-808.
([6]) G. Kilde et W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Far. Soc.*, 49, 1953, p. 243-251.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

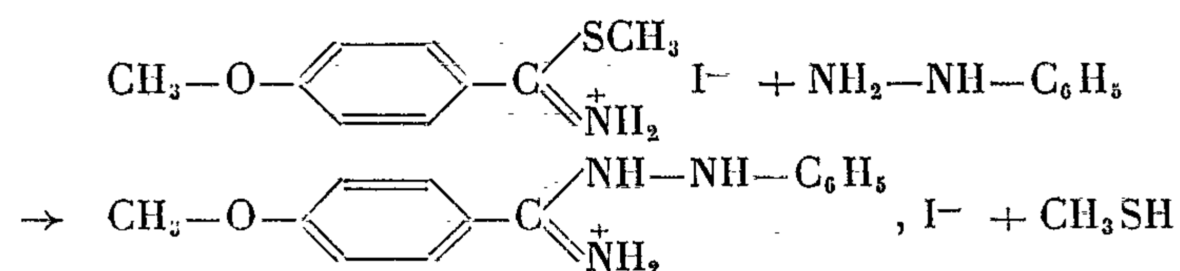
CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des sels de thio-iminoesters : leurs réactions avec divers groupements* —NH_2 *autres que les amines.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud**, **Robert César Moreau** et Mlle **Thérèse Gousson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les sels de thioiminoesters réagissent sur les groupements —NH_2 appartenant à la phénylhydrazine, la diméthylhydrazine, le benzoylhydrazide, l'hydrazinecarboxylate d'éthyle, la thiosemicarbazide, l'aminopropanol et le glycocollate d'éthyle avec formation d'une liaison carbone-azote et dégagement de thiol.

Nous avons montré que les sels de thioiminoesters s'obtiennent facilement par addition des halogénures d'alcoyles sur les thioamides [1]. Ce procédé rend ces composés facilement accessibles et nous a permis d'entreprendre l'étude de leur réactivité chimique qui, à notre connaissance, n'a encore été qu'esquissée. Après avoir étudié l'action des amines aromatiques, qui conduit à des amidines [2], nous nous proposons de rapporter la réaction de ces sels avec un certain nombre de groupements —NH_2 faisant partie de molécules plus ou moins complexes énumérées dans le résumé ci-dessus. Nous avons mis en œuvre trois iodhydrates de thioiminoesters (I), (II), (III), obtenus par addition d'une molécule d'iodure de méthyle :



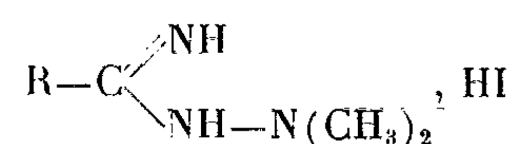
sur les thioamides acétique, benzoïque et anisique [1]. La réaction, généralement conduite en solution alcoolique à froid ou à reflux, est analogue à celle que donnent les amines aromatiques [2] et peut être formulée, à titre d'exemple, de la façon suivante :



Par suite de la douceur des conditions expérimentales, on n'observe que rarement des cyclisations, même lorsqu'on oppose au sel de thioiminoester une molécule comportant, à côté du groupement —NH_2, un autre groupement fonctionnel, comme c'est le cas pour l'hydrazinocarboxylate d'éthyle, le benzoylhydrazide, etc. Dans un exemple cependant (*voir* réaction E) où l'emploi de l'alcool comme solvant ne nous avait pas conduits au résultat cherché, son remplacement par le dioxanne a entraîné une cyclisation en dérivé du thiadiazole, probablement due à l'élévation

de la température. Sauf exception signalée, toutes les expériences ont été réalisées en mélangeant l'iodhydrate de thioiminoester (0,01 mole) avec 50 ml d'éthanol absolu et la proportion stœchiométrique de dérivé aminé. Après un chauffage à reflux de 2 h, l'alcool est éliminé sous pression réduite et le résidu, constitué par l'iodhydrate du produit final, est cristallisé dans un solvant convenable. Nous résumerons nos résultats en les classant d'après le réactif mis en œuvre :

A. *Diméthylhydrazine.* — Elle fournit des diméthylamidrazones :



$R = C_6H_5$ (1 h de chauffage), Rdt 100 %; F 197° (éthanol), cristaux blancs.

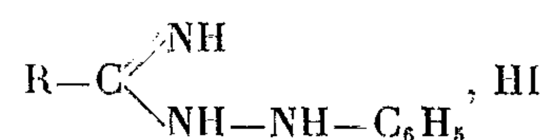
Analyse : $C_9H_{14}IN_3$ (M 291).

	C.	H.	N.	I.
Calculé %	37,11	4,81	14,43	43,64
Trouvé %	36,97	5,04	14,28	43,63

$R = p\text{-}CH_3O{-}C_6H_4$, Rdt 100 %; F 190° ($CHCl_3$-éther), cristaux blancs.
Analyse : $C_{10}H_{16}IN_3O$ (M 321).

	C.	H.	N.	I.
Calculé %	37,38	4,98	13,08	39,58
Trouvé %	37,18	5,06	13,27	39,58

B. *Phénylhydrazine.* — On obtient des phénylamidrazones :



$R = p\text{-}CH_3O{-}C_6H_4$, Rdt 68 %, F 196° (*n*-butanol), cristaux blancs.
Analyse : $C_{14}H_{16}IN_3O$ (M 369).

	C.	H.	N.	I.
Calculé %	45,53	4,34	11,38	34,41
Trouvé %	45,61	4,54	11,50	34,70

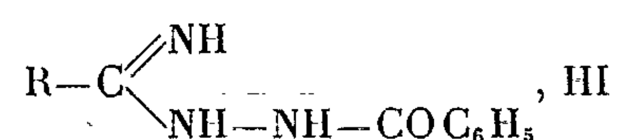
Bien que la réaction s'accompagne de la formation d'un peu de formazane coloré, le rendement est bien meilleur que celui obtenu à partir des iminoesters et de la phénylhydrazine selon [3].

$R = CH_3$ (1 h de chauffage), Rdt 100 %, F 158° (*n*-butanol), cristaux blancs.

Analyse : $C_8H_{12}N_3I$ (M 277).

	C.	H.	N.
Calculé %	34,64	4,33	15,16
Trouvé %	34,57	4,39	15,10

C. *Benzoylhydrazide.* — Elle fournit des benzoylamidrazones :

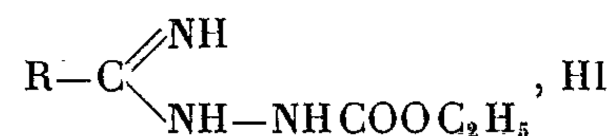


R = *p*-CH_3O—C_6H_4, Rdt 100 %, F 207° (éthanol-éther).

Analyse : $C_{15}H_{16}IN_3O_2$ (M 377).

	C.	H.	N.	I.
Calculé %...............	45,33	4,03	10,52	32,00
Trouvé %...............	45,28	4,21	10,57	32,14

D. *Hydrazinocarboxylate d'éthyle.* — On obtient des carbéthoxyamidrazones :

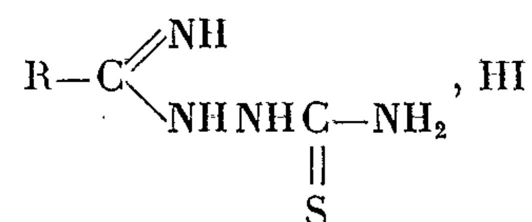


R = *p*-CH_3O—C_6H_4, Rdt 100 %, F 155° (*n*-butanol-éther), cristaux blancs.

Analyse : $C_{11}H_{16}IN_3O_3$ (M 365).

	C.	H.	N.	I.
Calculé %...............	36,16	4,38	11,50	34,79
Trouvé %...............	36,12	4,32	11,44	34,03

E. *Thiosemicarbazide.* — On obtient des thiocarbamoylamidrazones :



R = *p*-CH_3O—C_6H_4, Rdt 83 %, F 202° (après un lavage à l'acétone), cristaux blancs.

Analyse : $C_9H_{13}IN_4OS$ (M 352).

	C.	H.	N.	S.	I.
Calculé %.............	30,68	3,69	15,90	9,09	36,07
Trouvé %.............	30,89	3,97	16,04	9,02	35,97

R = CH_3. Dans l'éthanol la matière première est décomposée et l'on récupère le thiosemicarbazide. Au sein du dioxanne (2 h de chauffage) la réaction conduit à la formation de méthyl-2 amino-5 thiadiazole-1.3.4. Celui-ci précipite sous forme de base par évaporation du dioxanne. Rdt 72 %, aiguilles blanches, F 245° (éthanol) se sublimant facilement et ne donnant pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique [4].

Analyse : $C_3H_5N_3S$ (M 115).

	C.	H.	N.	S.
Calculé %...............	31,30	4,34	36,52	27,80
Trouvé %...............	31,46	4,62	36,66	27,32

F. *Aminopropanol.* — L'iodhydrate de *p*-méthoxythiobenzimidate de S-méthyle laissé en contact 24 h à froid avec l'aminopropanol dans l'éthanol conduit à la N-(hydroxy-3 propyl) anisamidine. Rdt 100 %, F 147° (éthanol-éther).

Analyse : $C_{11}H_{17}IN_2O_2$ (M 336).

	C.	H.	N.	I.
Calculé %................	39,28	5,05	8,33	37,79
Trouvé %................	39,40	5,02	8,81	37,03

G. *Glycocollate d'éthyle.* — Traité par ce réactif (48 h à froid) l'iodhydrate de thioiminoester précédent conduit à la N-(carbéthoxyméthyl) anisamidine.

Rdt 94 %, F 126° (CH_2Cl_2-hexane).

Analyse : $C_{12}H_{17}IN_2O_3$ (M 364).

	C.	H.	N.	I.
Calculé %................	39,56	4,67	7,69	34,89
Trouvé %................	39,45	4,56	7,49	34,69

Tous ces dérivés sont originaux sauf le dérivé du thiadiazole, et certains d'entre eux possèdent une activité antituberculeuse *in vitro*. Ils représentent, en outre, une voie d'accès à divers hétérocycles.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) P. Reynaud, R. C. Moreau et Nguyen Hong Thu, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1968.

(2) P. Reynaud, R. C. Moreau et Nguyen Hong Thu, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2540.

(3) D. Jerchel et H. Fischer, *Ann.*, 574, 1951, p. 96.

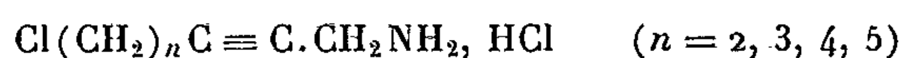
(4) M. Freund et C. Meinecke, *Ber.*, 29, 1896, p. 2516.

(Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de chlorhydrates d'amines primaires α-acétyléniques ω-chlorées par la méthode de Delépine.* Note (*) de

Mme ANDRÉE MARSZAK-FLEURY, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les chlorhydrates des amines ω-chlorées α-acétyléniques



$Cl(CH_2)_nC \equiv C.CH_2NH_2$, HCl $(n = 2, 3, 4, 5)$

ont été préparés par application de la méthode de Delépine aux α, ω-dichlorures $Cl(CH_2)_nC \equiv C.CH_2Cl$, eux-mêmes obtenus par l'intermédiaire des chlorhydrines correspondantes $Cl(CH_2)_nC \equiv C.CH_2OH$ ou du glycol $HO(CH_2)_2C \equiv C.CH_2OH$.

Dans le cadre de nos études sur la synthèse des amines primaires acétyléniques $R.C \equiv C.CH_2NH_2$ par application de la méthode de Delépine ([1]), nous avons cherché à réaliser la synthèse des chlorhydrates des amines primaires α-acétyléniques ω-halogénées $Cl(CH_2)_nC \equiv C.CH_2NH_2$, HCl, composés intéressants à la fois du point de vue chimique et physiologique. Rappelons que les termes où $n = 1$ et $n = 9$ ont déjà été préparés autrefois par nous.

Il s'agissait, en premier lieu, d'obtenir les dichlorures acétyléniques du type $Cl(CH_2)_nC \equiv C.CH_2Cl$, $n > 1$, comme produits de départ, composés dans lesquels la mobilité accrue de l'halogène sur le carbone au voisinage de la fonction acétylénique favorise sa substitution sélective.

Pour préparer le dichloro-1.5 pentyne-2, $ClCH_2CH_2C \equiv C.CH_2Cl$, nous sommes partis du dihydroxy-1.5 pentyne-2, $HO(CH_2)_2C \equiv C.CH_2OH$, que nous avons pu obtenir avec un rendement de 65 % à partir du butyne-1 ol-4 et du formol en présence d'hydroxyde cuivreux comme catalyseur [([2]), ([3])]. Sa chloruration, effectuée dans la pyridine par le chlorure de thionyle en excès, nous a fourni le dichloro-1.5 pentyne-2, $Cl(CH_2)_2C \equiv C.CH_2Cl$, avec un rendement de 55 %; $É_{0,1}$ 32°, n_D^{20} 1,4965.

Analyse : $C_5H_6Cl_2$, calculé %, C 43,83; H 4,41; Cl 51,76; trouvé %, C 44,04; H 4,46; Cl 51,76.

Comme matières intermédiaires pour la synthèse des autres dihalogénures, nous avons utilisé les chlorhydrines correspondantes



$Cl(CH_2)_nC \equiv C.CH_2OH$ $(n = 3, 4, 5)$.

Le chloro-7 heptyne-2 ol-1, $Cl(CH_2)_4C \equiv C.CH_2OH$, avait été déjà synthétisé précédemment dans notre laboratoire ([4]) à partir du magnésien du chloro-6 hexyne-1 et du formol.

En appliquant la même méthode, nous avons préparé le chloro-6 hexyne-2 ol-1, $Cl(CH_2)_3C \equiv C.CH_2OH$, qui a été récemment obtenu par Rachlin, Wasyliew et Goldberg ([5]) mais par une autre voie, et le chloro-8 octyne-2 ol-1, $Cl(CH_2)_5C \equiv C.CH_2OH$, $É_{0,15}$ 100°; n_D^{20} 1,4855.

Analyse : $C_8H_{13}OCl$, calculé %, C 59,81; H 8,15; Cl 22,07; trouvé %, C 59,87; H 8,08; Cl 21,95.

Par action du chlorure de thionyle dans la pyridine, les chlorhydrines acétyléniques se transforment, avec de bons rendements, en dérivés dichlorés correspondants :

$Cl(CH_2)_3C{\equiv}C.CH_2Cl$, $É_{0,2}$ 38-40°; n_D^{20} 1,4940.

Analyse : $C_6H_8Cl_2$, calculé %, C 47,71; H 5,34, Cl 46,95; trouvé %, C 47,42; H 5,33; Cl 46,75.

$Cl(CH_2)_4C{\equiv}C.CH_2Cl$, $É_8$ 97-98°; n_D^{20} 1,4925.

Analyse : $C_7H_{10}Cl_2$ calculé %, C 50,93; H 6,10; Cl 42,95; trouvé %, C 50,46; H 5,97; Cl 43,55.

$Cl(CH_2)_5C{\equiv}C.CH_2Cl$, $É_{0,1}$ 74-75°; n_D^{20} 1,4910.

Analyse : $C_8H_{12}Cl_2$, calculé %, C 53,64; H 6,75; Cl 39,59; trouvé %, C 53,69; H 6,37; Cl 39,84.

Au cours de leur hydrogénation catalytique, à pression atmosphérique et en présence de nickel Raney, ils subissent, comme attendu, une hydrogénolyse. La présence de la triple liaison a été confirmée par voie spectrale.

Avec l'hexaméthylènetétramine dans le chloroforme, ces dérivés dichlorés fournissent des combinaisons qu'on isole par addition d'éther et qui renferment une molécule d'hexaméthylènetétramine pour une molécule de dichlorure, $Cl(CH_2)_nC{\equiv}C.CH_2Cl$, $C_6H_{12}N_4$, $n = 2, 3, 4, 5$.

Leur décomposition a été réalisée en milieu chlorhydroalcoolique à température ambiante et a fourni les chlorhydrates des amines ω-chlorées α-acétyléniques avec un rendement de l'ordre de 50 %. Ces chlorhydrates, très hygroscopiques, sont souillés d'un peu de chlorure d'ammonium formé au cours de la décomposition de la combinaison du composé dihalogéné et de l'hexaméthylènetétramine, et, dans certains cas, leur purification s'avère difficile. Nous l'avons effectuée par des séries de recristallisations (alcool absolu, éther). Au contraire les picrates des amines correspondantes s'obtiennent aisément.

$Cl(CH_2)_2C{\equiv}CCH_2NH_2$, HCl, F 216° (décomp.).

Analyse : $C_5H_9NCl_2$, calculé %, C 38,97; H 5,89; N 9,09; Cl 46,04; trouvé %, C 38,87; H 6,14; N 9,08; Cl 46,18.

Picrate de l'amine correspondante F 147°.

$Cl(CH_2)_3C{\equiv}C.CH_2NH_2$, HCl, F 140°.

Analyse : $C_6H_{11}NCl_2$, calculé %, C 42,87; H 6,59; N 8,33; Cl 42,19; trouvé %, C 42,70; H 6,61; N 8,38; Cl 42,04.

Picrate F 127°.

$Cl(CH_2)_4C{\equiv}C.CH_2NH_2$, HCl, F 122°.

Analyse : $C_7H_{13}NCl_2$, calculé %, C 46,17; H 7,20; N 7,69; Cl 38,94; trouvé %, C 45,80; H 7,23; N 7,73; Cl 38,50.

Picrate F 118°,5.

$Cl(CH_2)_5C{\equiv}C.CH_2NH_2$, HCl, F 100°.

Analyse : $C_8H_{15}NCl_2$, calculé %, C 48,99; H 7,71; N 7,14; Cl 36,18; trouvé %, C 48,69; H 7,66; N 6,67; Cl 36,58.

Picrate F 128°.

Ces chlorhydrates se laissent hydrogéner à température et pression ordinaires en présence de nickel Raney, en donnant les dérivés saturés attendus. Trois d'entre eux ont été cités dans la littérature [(6), (7)] et certains dérivés solides des amines correspondantes préparés; nous avons retrouvé leurs constantes. Seul le chloro-1 amino-8 octane était nouveau à notre connaissance; nous en avons préparé le picrate, F 90°.

Analyse : $C_{14}H_{21}O_7N_4Cl$, calculé %, C 42,81; H 5,39; N 14,26; Cl 9,03; trouvé %, C 42,89; H 5,16; N 14,61; Cl 8,72.

La méthode de Delépine permet donc d'accéder aux amines primaires α-acétyléniques ω-halogénées, et offre une voie pour la préparation des composés correspondants éthyléniques et saturés.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) A. MARSZAK-FLEURY, *Ann. Chim.* 3, 1958, p. 656.
(2) O. HEUBERGER et L. N. OWEN, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 912.
(3) J. HEILBRON, E. R. H. JONES et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1586.
(4) I. MARSZAK et J. P. GUERMONT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 141.
(5) A. I. RACHLIN, N. WASYLIEW et M. W. GOLDBERG, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2688.
(6) S. GABRIEL, *Ber.*, 25, 1892, p. 415.
(7) J. VON BRAUN et E. MULLER, *Ber.*, 38, 1905, p. 2340.

(Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National de Recherche chimique appliquée, Le Bouchet par Vert-le-Petit, S.-et-O.)

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 28 octobre 1964.)

Note présentée le 19 octobre 1964, de MM. *Henry Najer*, *Jacques Menin* et *Jean-François Giudicelli*, Sur la tautomérie phényl-5 phénylamino-2 oxadiazole-1.3.4 $\rightleftharpoons$ phényl-5 phénylimino-2 Δ_4-oxadiazoline-1.3.4 :

Page 2869, avant-dernière ligne, *au lieu de* Δ_4-triazoline, *lire* Δ_2-triazoline.

GÉOLOGIE. — *Sur l'altération des quartzites ferrugineux et des roches basiques de la « Sierra de Imataca » (Rio Caroni, Guyane vénézuélienne).* Note (*) de MM. **Jean Nicolas** et **Joël Verdier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le secteur du cañon de Guri, l'altération concentre le fer dans les quartzites ferrugineux par départ de la silice. Elle favorise le cuirassement qui se fait, par apport, à l'extérieur. Elle engendre dans les roches basiques la formation d'une montmorillonite ferrifère (la nontronite) par concentration de fer après une évacuation totale de la chaux et de la magnésie.

Dans une Note précédente [1], nous avons pu montrer que les roches acides de la « Sierra de Imataca » dans le secteur du Canon de Guri s'altéraient en kaolinite. Le degré de cristallinité de ce minéral varie avec l'épaisseur des profils d'altération, et malgré le climat favorable à la ferralitisation, aucun hydroxyde d'alumine n'a pu être mis en évidence. Ces phénomènes sont liés à la nature *acide* de la roche mère.

La présente Note a principalement pour objet l'étude des phénomènes d'altération des *quartzites ferrugineux* et des *roches basiques* de la série.

Rappelons que la « Sierra de Imataca » borde au Nord la partie vénézuélienne du plateau guyanais et qu'elle est traversée perpendiculairement par le Rio Caroni. Dans le secteur du canon de Guri, en vue d'un aménagement hydroélectrique du fleuve, une étude géologique à grande échelle accompagnée d'une centaine de sondages a été réalisée [2]. Ces sondages ont permis d'étudier l'altération des différents types de roches rencontrées.

Le long du fleuve, les couches sont très redressées et, sur 15 km, des bancs de quartzites ferrugineux de 100 m d'épaisseur au maximum sont insérés dans une formation métamorphique continue. Celle-ci est constituée de gneiss passant à une formation charnockitique (faciès Eskola) et de roches basiques : pyroxénites, amphibolites, plagioclasites à hypersthène.

Dans cette région de Guyane, le climat est du type intertropical humide, caractérisé par l'existence de deux saisons d'égale durée, l'une humide avec une pluviométrie de l'ordre de 1,50 m et une température de 26°C, l'autre plus sèche avec une pluviométrie de l'ordre de 0,50 m et une température de 28°C. La végétation est du type savane avec une forêt tropicale dans les zones humides.

Altération des quartzites ferrugineux. — Les bancs de quartzites ferrugineux sont abondants dans la Sierra de Imataca et sont interstratifiés dans les gneiss dont ils forment l'ossature et le relief. Il s'agit d'anciens dépôts sédimentaires métamorphisés dans lesquels des lits quartzeux alternent avec des lits d'oxyde de fer (magnétite et hématite). C'est dans ces quartzites ferrugineux que sont exploités les gisements de fer de Cerro Bolivar et d'El Pao qui comptent parmi les plus importants du monde.

Dans cette région, sur une épaisseur d'environ 70 m à partir de la surface, il est assez rare de rencontrer des échantillons de quartzites ferrugineux sains. Les bancs, diaclasés, fracturés et pratiquement verticaux, laissent facilement pénétrer les eaux météoriques. L'hématite et la magnétite sont progressivement transformées en goethite. De plus, on constate une migration du fer qui va constituer ailleurs de *puissants cuirassements*. On assiste donc là à des enrichissements *en valeur absolue, par apport* (3). En revanche, on constate également que les bancs de quartzites deviennent vacuolaires, que le litage disparaît ainsi qu'une partie du quartz qui laisse à sa place des cavités. On assiste donc là à une *concentration relative du fer*, due au départ de la silice. Cette silice se trouve en partie sous forme de calcédoine dans les fissures de la roche.

Le phénomène de cuirassement. — Dans la région du Caroni, le cuirassement ferrugineux se produit *sur les crêtes*. La cuirasse dure, noire, est principalement formée de goethite et d'hématite. Elle est surtout localisée sur le flanc sud des crêtes conformément au pendage des couches. Par démantellement et érosion, les bancs de quartzites ferrugineux constituent, toujours sur le flanc sud des crêtes, des formations bréchiques capables d'être à leur tour cuirassées : la canga. Au Caroni, la cuirasse se forme sur les zones en relief constituées par les quartzites ferrugineux, car à cet endroit, les quantités d'hydroxydes de fer libérés sont considérables. Une partie de ce fer migre d'ailleurs vers les parties topographiquement plus basses où il imprègne les gneiss kaolinisés qui ne se cuirassent pas.

Altération des roches basiques. — Quelle que soit leur composition (pyroxénites, amphibolites, plagioclasites à hypersthène), les roches basiques de la Sierra de Imataca subissent la même altération qui se manifeste par une couleur particulière : le vert pistache.

L'épaisseur des roches altérées dépasse souvent 40 m. Contrairement à l'altération des gneiss qui se fait d'une façon progressive, l'altération des roches basiques est très brutale. On passe en quelques centimètres de la roche fraîche à la roche très altérée. Les analyses effectuées à l'aide des rayons X et des techniques chimiques et thermiques montrent que ces roches basiques se transforment en un mélange constitué par de la goethite et un minéral du groupe de la *montmorillonite* : la *nontronite* [*cf.* Lacroix (4)]. C'est ce minéral qui donne à la roche sa couleur vert pistache.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) J. Nicolas et J. Verdier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5922.

(2) J. Verdier, *Thèse 3e Cycle*, Paris, 1962.

(3) R. Maignien, *Mém. Carte Géol. Alsace-Lorraine*, n° 16, 1958.

(4) A. Lacroix, *Minéralogie de Madagascar*, I à III, 1925.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences de Paris, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Application de la phosphorescence provoquée par les rayons X à des études pétrographiques.* Note (*) de MM. **Pierre Leymarie** et **Jacques Gorau**, transmise par M. Marcel Roubault.

Un procédé dont la mise en œuvre est particulièrement aisée permet de mettre en évidence certains aspects de la texture et de la fissuration des roches. La méthode proposée peut contribuer au calcul de la composition minéralogique.

On sait que les roches et les minerais émettent un rayonnement secondaire quand ils sont excités par un faisceau de rayons X [(1), (2)]. Une plaque photographique qu'on applique contre une section polie pendant qu'on l'irradie permet d'étudier l'émission secondaire (3). L'un de nous (J. G.) a constaté que certaines roches acquièrent une phosphorescence suffisamment intense pour impressionner les films qu'on applique contre elles, longtemps après que l'irradiation ait été interrompue.

La plupart de nos clichés ont été réalisés sur des granites. Les sources lumineuses se trouvent alors essentiellement dans les feldspaths, qui apparaissent en blanc. Le quartz et les minéraux ferromagnésiens n'émettent aucune lumière, et se manifestent sur la photographie par des taches noires. Le quartz transmet la lumière provenant des cristaux de feldspath situés à son contact et ses contours sont caractérisés par un noircissement dégradé. Au contraire, les ferromagnésiens, moins transparents, ont des contours nets.

Quand l'irradiation est intense, une expérience simple montre que les feldspaths deviennent phosphorescents sur plusieurs millimètres de profondeur. Sur les clichés qu'on obtient ainsi les détails superficiels sont estompés, mais le contact des cristaux transparents avec les cristaux phosphorescents devient visible sur une certaine profondeur. Il convient pourtant de remarquer que la plupart des dégradés qu'on observe sur les figures 2 et 8 obtenues dans ces conditions, caractérisent des fissures parcourant les cristaux de quartz au contact des feldspaths, et non pas le contact lui-même.

Au contraire, lorsque l'excitation est faible, le film est impressionné par des sources lumineuses superficielles. Les documents qu'on obtient alors sont très nets, ce qui autorise un agrandissement considérable. On le constatera en examinant les figures 6 et 7, cette dernière provenant de l'agrandissement de la figure 5. La méthode employée permet alors des observations aussi détaillées que la microradiographie, sans qu'il soit nécessaire de travailler sur des lames minces.

Les photographies de la phosphorescence permettent tout d'abord l'étude macroscopique de la texture. On remarque sur la figure 2 l'allongement et l'alignement des grains de quartz. L'orientation qui apparaît

ainsi coïncide avec celle des chapelets de biotite. Sur la simple photographie de la section polie (*fig.* 1), le phénomène ne se remarque guère; par contre, sur le cliché obtenu par phosphorescence, il se manifeste nettement, la biotite et le quartz apparaissant tous deux en noir sur fond blanc. La figure 5 montre également dans sa partie inférieure gauche l'alignement des quartz d'un granite de Flamanville. La méthode proposée permet donc, par exemple, de déceler dans certains granites des orientations qui auraient pu passer inaperçues.

Elle s'applique également à l'étude macroscopique de la fissuration. La figure 4 donne une vue d'ensemble des fissures qui parcourent un échantillon de rhyolite de Corbigny. Les fissures remplies de calcite, très phosphorescentes, apparaissent en blanc; au contraire, les fissures à remplissage siliceux se manifestent par des traits noirs. Pour obtenir un résultat peut-être moins démonstratif, l'étude microscopique aurait demandé l'examen de plusieurs plaques minces et un montage photographique. Quant à la photographie de la section polie (*fig.* 3), elle apporte fort peu de renseignements.

Le procédé permet également des études microscopiques. Sur la figure 7 on observe de fines structures phosphorescentes à l'intérieur des feldspaths. La figure 8 montre les détails du contour des cristaux de quartz, ainsi que leur fissuration au contact des feldspaths. La figure 6 montre la phosphorescence d'un feldspath zoné. Les structures qui apparaissent ainsi témoignent de l'hétérogénéité des cristaux observés; cette hétérogénéité est peut-être liée aux inégalités de la distribution d'un élément activeur, peut-être aussi à la présence d'inclusions ou de défauts du réseau cristallin. D'autres études peuvent être envisagées : celle de la feldspathisation des schistes; celle des microfossiles et des restes de fossiles remaniés, etc.

Nous arrêterons là cette énumération en remarquant que le procédé peut encore trouver une application dans les calculs de composition minéralogique. Il suffit pour cela de mesurer l'intensité lumineuse provenant

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I.

Fig. 1. — Photographie d'une section polie de granite du Sidobre ($G \times 1,25$).

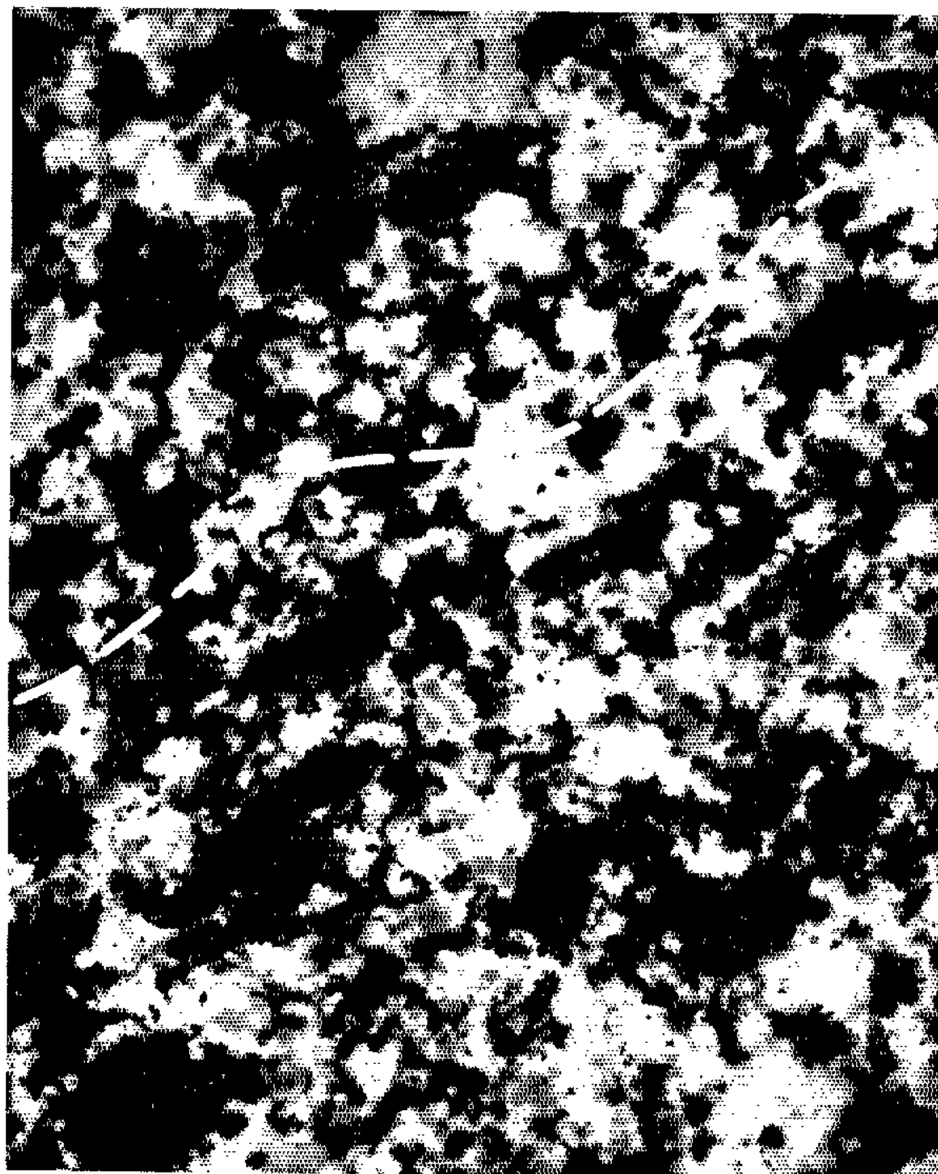
Fig. 2. — Photographie de la phosphorescence de la même section polie (même grossissement).

Fig. 3. — Photographie d'une section polie de rhyolite de Corbigny ($G \times 2$).

Fig. 4. — Photographie de la phosphorescence de la même section polie (même grossissement).

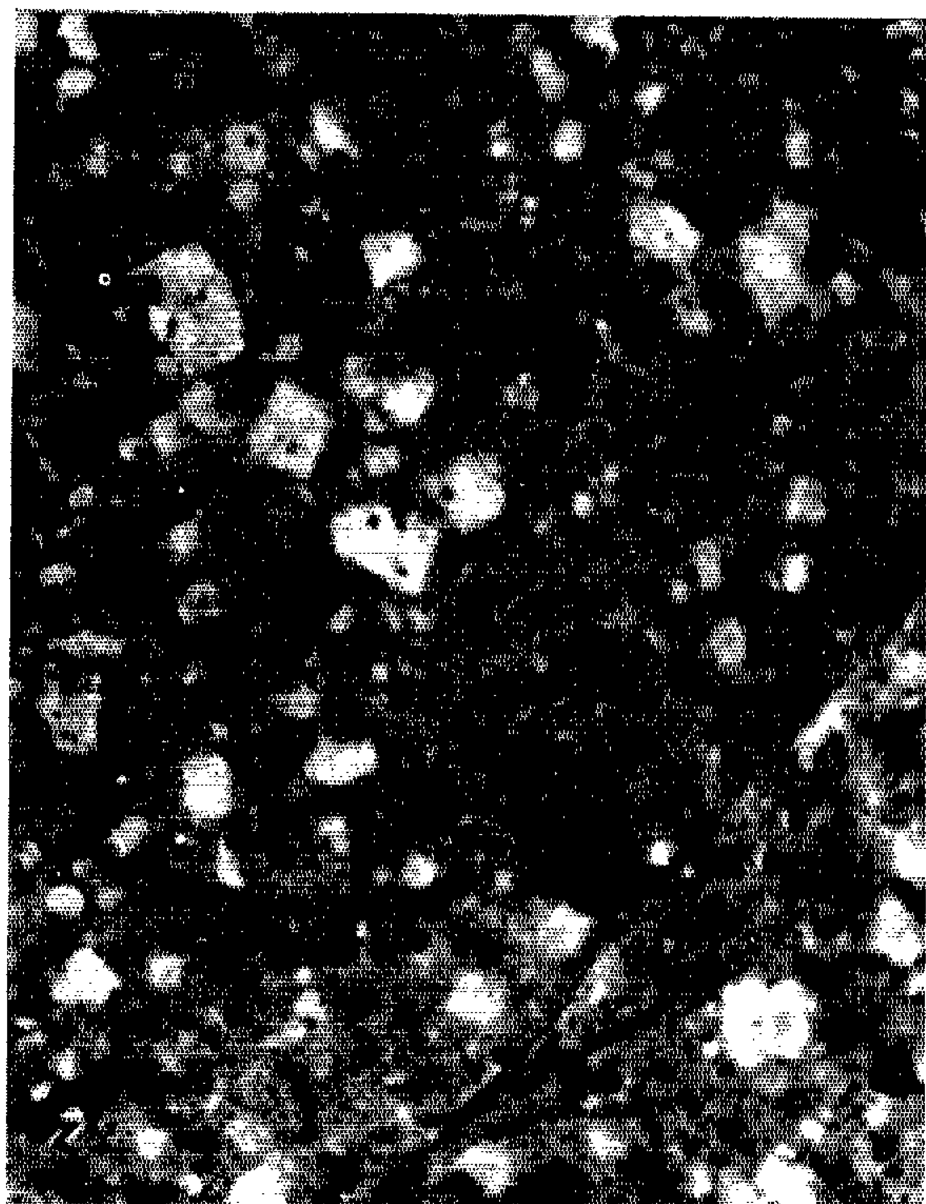
1

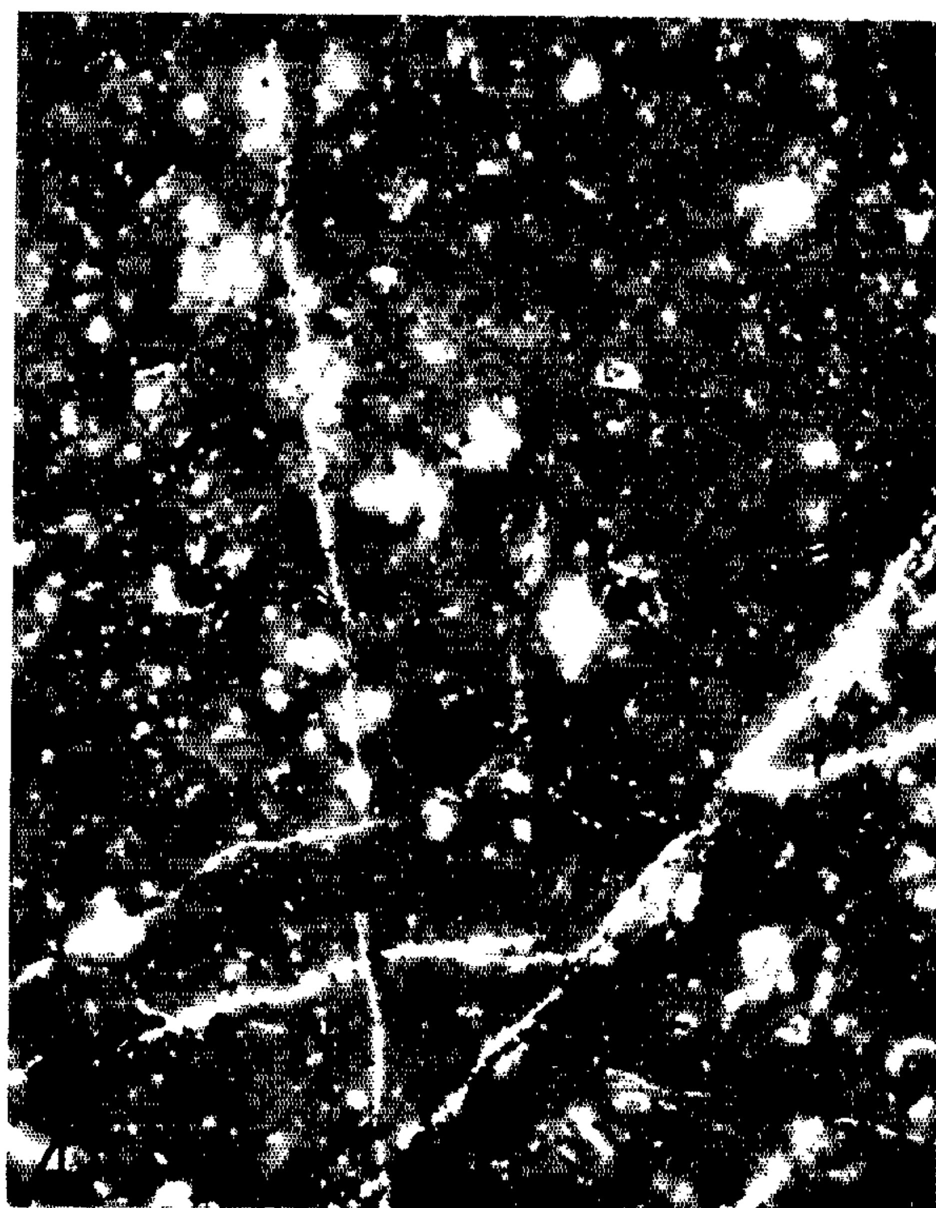




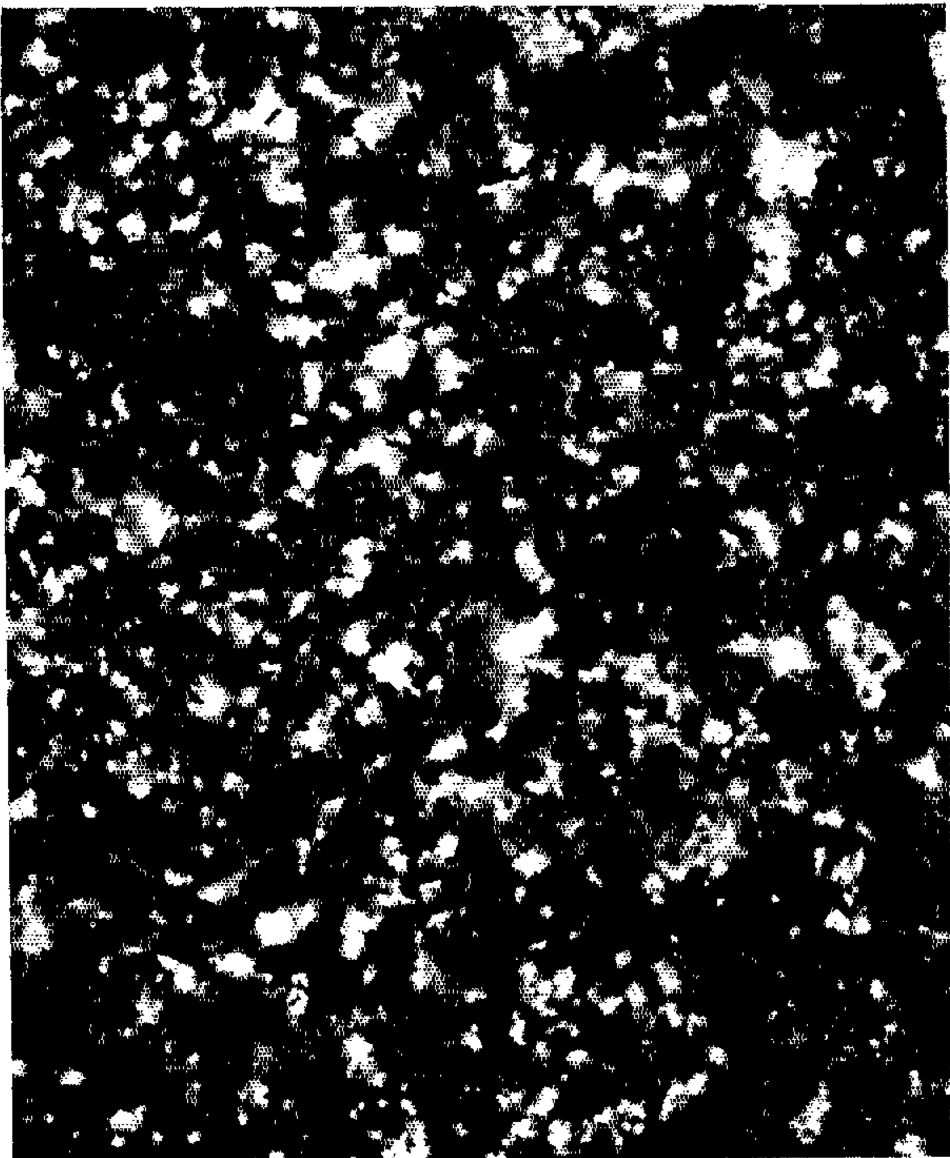
2

3





4


5


6


7

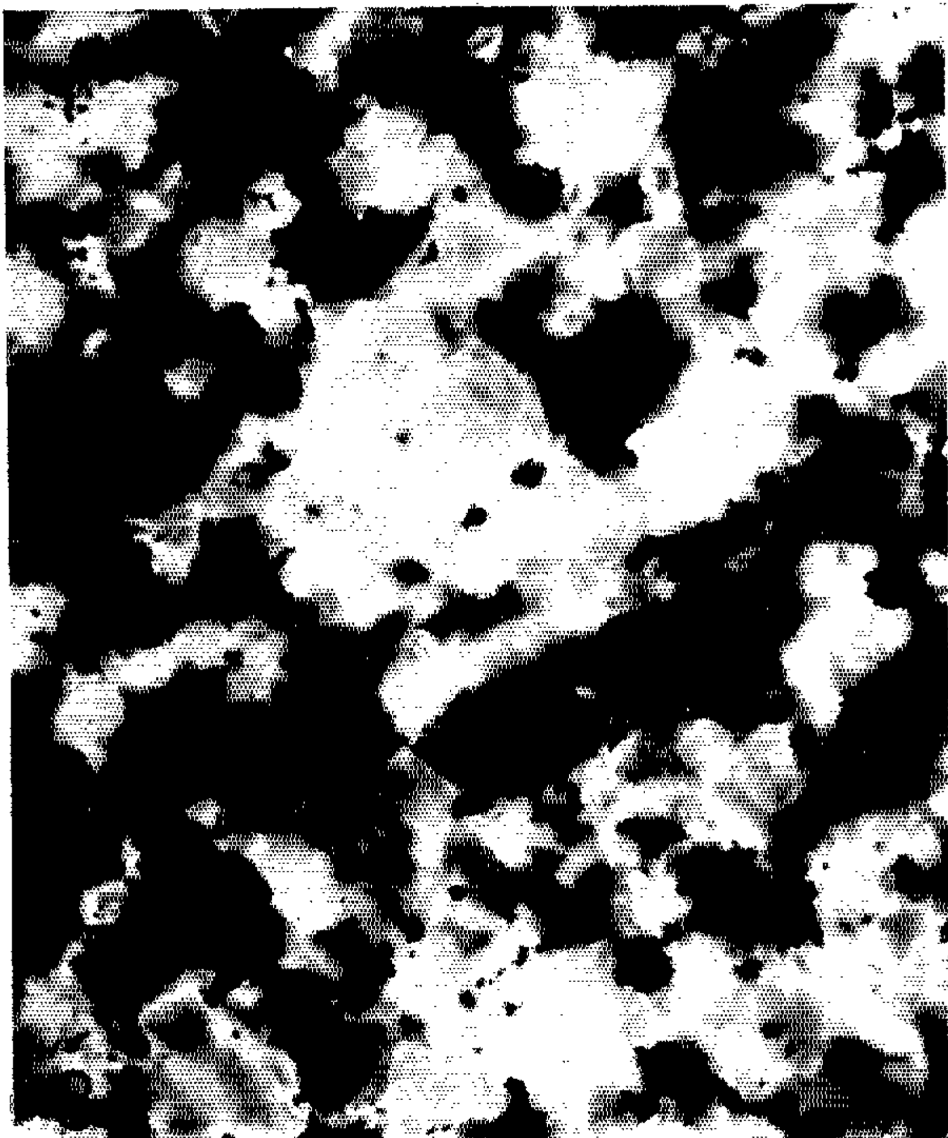

8

Planche II.

Fig. 5. — Photographie de la phosphorescence d'une section polie de granite de Flamanville (G × 2).
Fig. 6. — Phosphorescence d'un feldspath zoné dans un grès du cap Fréhel (G × 16).
Fig. 7. — Détail de la figure 5 (G × 8).
Fig. 8. — Détail de la figure 2 (G × 3).

d'une section polie ou d'une poudre constituant un échantillon représentatif de la roche étudiée. En la comparant avec l'intensité émise par un lot de feldspath séparé, on peut calculer le pourcentage de feldspath total.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, 1958, p. 516-528.
(2) M. Haïssinsky, *La Chimie nucléaire et ses applications*, 1957, p. 388-411.
(3) J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 164-166.

(Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques du C. N. R. S., Nancy.)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *La migration de sables marqués au large de Roscoff (Finistère).* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Le Gorgeu** et **Gilbert Boillot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les dépôts organogènes forment souvent le long des côtes septentrionales de la Bretagne de vastes bancs sous-marins, dont la longueur peut dépasser 4 à 5 km [(1), (2)]. Ces bancs sont des dunes hydrauliques stables, constituées de sables calcaires très bien classés. Plusieurs observations ont montré qu'ils sont en général alimentés par les courants montants de la marée (1) :

— Le sable des dunes contient en abondance des débris organogènes provenant de populations animales vivant au large;

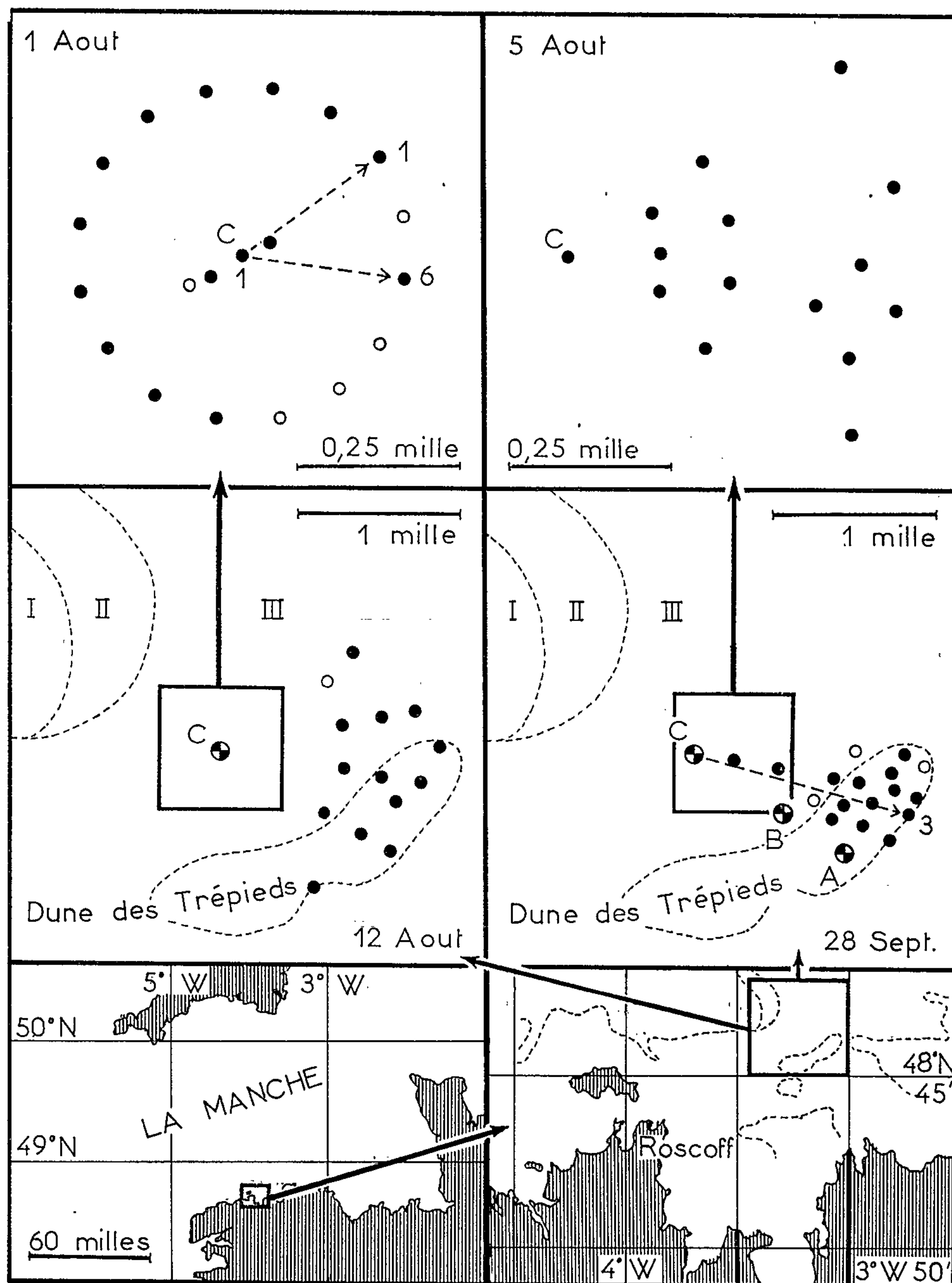
— des mesures de courants effectuées au voisinage de Roscoff un peu au Nord de la dune des Trépieds et à son sommet (*fig.*) ont vérifié que les courants de flot au niveau du fond l'emportent sur ceux du jusant en intensité et en durée. Ce déséquilibre doit nécessairement entraîner une migration des sables d'Ouest en Est et de la haute mer vers la côte.

Par l'expérience décrite dans cette Note (3) nous apportons une démonstration directe de ce phénomène, en utilisant des sables marqués par une peinture fluorescente en lumière ultraviolette (4). La migration du sable fut observée au voisinage de l'endroit où les courants de fond avaient été mesurés, pour profiter de ces premiers résultats et de la courte distance qui sépare Roscoff de la dune des Trépieds. Le sédiment marqué est celui de la dune elle-même : on est ainsi assuré au départ que les grains sédimentaires immergés à proximité peuvent migrer jusqu'à la dune, puisqu'ils y sont parvenus une première fois.

1. *Technique.* — 100 kg de sable (5) préalablement séché à l'étuve furent peints au pistolet (la peinture doit être diluée de moitié pour que l'appareil fonctionne bien; la teinte du sable fut jugée satisfaisante au bout de 2 jours de travail; avec 1 kg de peinture brute, on peut colorer 4 kg de sable). Le séchage exige trois passages à l'étuve à 100°, dont les premiers doivent être interrompus pour éviter une prise en bloc du sable dans les récipients (des agrégats se forment néanmoins; après chacun des passages à l'étuve, il faut les séparer par tamisage, puis les émietter ou les broyer).

Au moment de l'immersion, l'expérience serait entièrement faussée si des grains colorés étaient libérés en pleine eau et non pas sur le fond. Pour tourner cette difficulté, le sédiment marqué fut d'abord soigneusement mouillé, congelé, puis inclus dans des blocs de glace lestés. A l'instant de la mise à l'eau, ces blocs furent enveloppés par du filet, de façon à éviter que des morceaux de glace se détachent dans l'eau et remontent à la surface. La fonte a été observée en aquarium et sous une faible couche

d'eau. Le sable est libéré de sa gangue de glace en 10 mn, environ 30 mn après son immersion ([6]).



Emplacement des dragages et migration des sables marqués au large de Roscoff (les disques noirs sont à l'emplacement des dragages abondants; les cercles de même diamètre indiquent les dragages pauvres; les numéros aux cotes d'un point de dragage donnent le nombre de grains marqués trouvés à cet endroit); A et B : point où se firent les mesures de courants au niveau du fond (1); C : lieu d'immersion des sables marqués; I : fonds de cailloutis; II : fonds de graviers; III : fonds de sable coquillier. Les lignes en pointillés marquent la limite approximative de ces fonds ou de la dune des Trépieds.

L'expérience commença le 28 juillet 1964 : une première moitié des blocs de glace fut mise à l'eau le matin entre 8 h 30 m et 8 h 45 m, à l'étale de pleine mer; le reste l'après-midi entre 13 h 55 m et 14 h 5 m, à l'étale de basse mer ([7]). De cette manière les courants de flot et ceux du jusant trouvèrent à leur début autant de sable non dispersé à étaler. Quelques jours plus tard commencèrent des dragages systématiques autour du point d'immersion; 20 dragages le 1er août; 15 dragages le 5 août; 14 dragages le 12 août; 17 dragages le 28 septembre. Au cours de ces opérations, les risques de pollution furent écartés par des précautions minutieuses (récipients neufs ou observés en lumière ultraviolette, drague soigneusement nettoyée; résidus de lavage conservés au large et jetés au port).

L'observation en chambre noire sous rayonnement ultraviolet du sédiment dragué exigea un tamisage préalable pour éliminer les grains les plus grossiers. Le résidu sableux fut ensuite exposé en fines couches et par petites quantités aux lampes ultraviolettes ([8]), sous une mince pellicule d'eau ([9]). Les grains colorés apparaissent très nettement, quand on trie méthodiquement le sable, à la manière de petits charbons incandescents sur un fond noir.

2. *Résultats.* — Onze grains colorés furent retrouvés au total (1er août et 28 septembre) (*fig.*) neuf à l'Est du point d'immersion, un seul à l'endroit de la mise à l'eau.

Il est malheureusement difficile de comparer sans précautions le produit de dragages : certains n'ont donné que peu d'échantillons, à cause d'affleurements rocheux sur le fond (*fig.*).

3. *Conclusion.* — *a.* Les 20 dragages du 1er août nous ont montré que la migration du sable, à l'endroit où nous l'avons observée, s'est faite vers l'Est, c'est-à-dire sous l'influence du flot. Le rôle du jusant semble beaucoup moins important. Les observations et déductions antérieures se trouvent ainsi confirmées.

b. Pour tenter de suivre cette migration, les dragages suivants se firent à l'Est du point d'immersion. Mais il n'a pas été possible de déterminer exactement la vitesse de déplacement du sable. Les grains marqués retrouvés le 1er août avaient parcouru 425 m en 4 jours; ceux recueillis le 28 septembre 2,5 km en deux mois. Ces mouvements sont considérables à l'échelle géologique. Les sables de cette région de la Manche sont très mobiles, rapidement dispersés, et l'on ne peut s'étonner de retrouver si peu de grains colorés, malgré la quantité immergée.

c. Connaissant cette mobilité, le programme de dragages pourra être établi avec plus de rigueur dans les prochaines expériences. Enfin le point d'immersion du sable marqué devra être choisi à un endroit moins rocheux pour faciliter les dragages.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) G. Boillot, *Ann. Inst. Océanogr.*, Paris, 42, 1964, p. 1-220. On trouvera dans ce Mémoire les méthodes de dragages utilisées dans le présent travail, et une carte de la répartition des sédiments au large de Roscoff.

([2]) F. Hinschberger, *Com. Trav. Hist. et Scient. Bull. Section géogr.*, 75, 1962, p. 53-80.

([3]) Travail effectué à la Station biologique de Roscoff (Directeur, G. Teissier) et à bord de son navire, le *Pluteus II*.

([4]) Rouge géranium 157 lux Color : peinture laque à l'eau, solide à l'eau (du sable peint abandonné dans l'eau pendant trois mois n'a pas sensiblement changé de couleur; l'eau rougit un peu au début).

([5]) Caractères pétrographiques du sable : médiane, 0,44 mm; coefficient de classement, 1,54; teneur en calcaire, 90 % environ.

([6]) A cause de la violence du courant, la libération des grains doit être plus rapide dans les conditions naturelles.

([7]) Les blocs de glace, portés à — 20° en chambre froide, n'ont pas souffert du transport jusqu'au point d'immersion (le trajet n'a pas duré 1 h).

([8]) Lampes Philips, HPW 125.

([9]) Ce procédé évite le séchage du sédiment, qui demande un long travail.

(Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

GÉOCHRONOLOGIE. — *De l'extension de la méthode de calcul graphique Concordia aux mesures d'âges absolus effectués à l'aide du déséquilibre radioactif. Cas des minéralisations secondaires d'uranium.* Note (*) de M. **Claude Allègre**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'auteur présente un modèle permettant d'interpréter des discordances d'âges obtenus par déséquilibre radioactif.

La mise ou la remise en équilibre des chaînes radioactives des uraniums 235 et 238 est contrôlée par les deux radioéléments à vie longue :

— l'ionium T = 80 000 ans;

— le protoactinium T = 32 000 ans.

Divers chercheurs ([1]) ont montré qu'on pouvait alors dater des minéralisations uranifères récentes à l'aide des deux couples chronométriques :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\mathrm{Io}}{\mathrm{U}_{238}} = \dfrac{\lambda_{238}}{\lambda_{\mathrm{Io}}}\left(1 - e^{-\lambda_{\mathrm{Io}} t}\right), \\ \dfrac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{U}_{238}} = \dfrac{\lambda_{238}}{k\lambda_{\mathrm{Pa}}}\left(1 - e^{\lambda_{\mathrm{Pa}} t}\right); \end{cases}$$

notons

$$\lambda_{\mathrm{Io}}\mathrm{Io} = [\mathrm{Io}], \qquad \lambda_{238}\mathrm{U}_{238} = [\mathrm{U}]$$

et

$$k\lambda_{\mathrm{Pa}}\mathrm{Pa} = [\mathrm{Pa}], \qquad \text{avec } k = \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{235}}\frac{1}{137},$$

λ_{238} étant la constante de U_{238} et λ_{235} la constante de U_{235}.

Divers modèles (1) ont été proposés pour expliquer les anomalies de déséquilibre. Nous nous placerons dans le cas des minéralisations d'uranium et spécialement dans le cas 4 de Rosholt ([1]).

L'uranium migre et forme un minéral secondaire $[\mathrm{U}] > [\mathrm{Pa}] > [\mathrm{Io}]$.

Dans de nombreux cas pratiques correspondant à ce modèle les âges obtenus à l'aide des deux « horloges » ne coïncident pas.

Or on peut remarquer que ces deux couples chronométriques *ne sont pas indépendants*.

En effet, outre le fait que l'uranium est présent au dénominateur des deux rapports, il est bien connu que l'ionium et le proactinium ont un comportement géochimique identique; de là l'idée d'utiliser le mode de discussion préconisé par Ahrens, puis Wetherill ([2]) pour les âges « aux plombs ».

Supposons qu'une minéralisation secondaire d'uranium (type 4) tendant vers l'équilibre subisse une crise en un temps t_1 et supposons qu'il parte α atomes de U et $C\alpha$ atomes de Io et Pa.

En t_1 :

$$[\mathrm{U}] = [\mathrm{U}_0](1 - \alpha),$$
$$[\mathrm{Io}] = [\mathrm{U}_0](1 - C\alpha)\left(1 - e^{-\lambda_{\mathrm{Io}} t_1}\right)$$

Le rapport immédiatement après la crise sera

$$\frac{[\mathrm{Io}]}{[\mathrm{U}]} = \frac{1 - \mathrm{C}\alpha}{1 - \alpha}\left(1 - e^{-\lambda_{\mathrm{Io}} t_1}\right).$$

Ce rapport évoluera ensuite suivant la loi bien connue [3]

$$(2) \qquad \mathrm{R} = \left(1 - e^{-\lambda_{\mathrm{Io}} t}\right) + \mathrm{R}_0 e^{-\lambda_{\mathrm{Io}} t}.$$

Ici t sera l'intervalle de temps $t_2 - t_1$ en appelant t_2 le temps actuel

$$\mathrm{R}_0 \text{ sera} = \frac{[\mathrm{Io}]}{[\mathrm{U}]} \quad \text{immédiatement après la crise.}$$

Il vient, en simplifiant,

$$\frac{[\mathrm{Io}]}{[\mathrm{U}]} = \left[1 - e^{\lambda_{\mathrm{Io}}(t_2 - t_1)}\right] + \left(\frac{1 - \mathrm{C}\alpha}{1 - \alpha}\right)\left(\frac{e^{\lambda_{\mathrm{Io}} t_1} - 1}{e^{\lambda_{\mathrm{Io}} t_2}}\right).$$

D'une manière analogue

$$\frac{[\mathrm{Pa}]}{[\mathrm{U}]} = \left(\frac{1 - \mathrm{C}\alpha}{1 - \alpha}\right)\left(\frac{e^{\lambda_{\mathrm{Pa}} t_1} - 1}{e^{\lambda_{\mathrm{Pa}} t_2}}\right) + \left(1 - e^{\lambda_{\mathrm{Pa}}(t_2 - t_1)}\right).$$

Afin de choisir comme base de temps commune à toutes les expériences le temps actuel on peut poser

$$t_2 - t_1 = \mathrm{T}_1,$$
$$t_1 = \mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_1;$$

il vient

$$(3) \qquad \frac{[\mathrm{Io}]}{[\mathrm{U}]} = \left(1 - e^{-\lambda_{\mathrm{Io}} \mathrm{T}_1}\right) + \left(\frac{1 - \mathrm{C}\alpha}{1 - \alpha}\right)\left(\frac{e^{\lambda_{\mathrm{Io}}(\mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_1)} - 1}{e^{\lambda_{\mathrm{Io}} \mathrm{T}_2}}\right),$$

$$(4) \qquad \frac{[\mathrm{Pa}]}{[\mathrm{U}]} = \left(1 - e^{-\lambda_{\mathrm{Pa}} \mathrm{T}_1}\right) + \left(\frac{1 - \mathrm{C}\alpha}{1 - \alpha}\right)\left(\frac{e^{\lambda_{\mathrm{Pa}}(\mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_1)} - 1}{e^{\lambda_{\mathrm{Pa}} \mathrm{T}_2}}\right).$$

Considérons à présent un diagramme

$$\frac{[\mathrm{Io}]}{[\mathrm{U}]}, \quad \frac{[\mathrm{Pa}]}{[\mathrm{U}]}.$$

Sur le diagramme on peut considérer une courbe définie par les équations paramétriques (1); cette courbe s'appelle : courbe de concorde ou Concordia.

C'est le lieu géométrique des points représentatifs pour lequel les âges par les deux méthodes concordent.

Considérons à présent une population de minerais secondaires d'uranium d'âge initial commun T_2 et ayant subi en T_1 une crise d'altération avec des intensités variables, c'est-à-dire des α variables. On peut remarquer qu'il est possible d'éliminer $(1 - \mathrm{C}\alpha)/(1 - \alpha)$ entre les équations (3) et (4), par conséquent pour un T_1 et T_2 donnés les points représentatifs sont, quels que soient les α, alignés dans le diagramme $[\mathrm{Io}]/[\mathrm{U}]$, $[\mathrm{Pa}]/[\mathrm{U}]$.

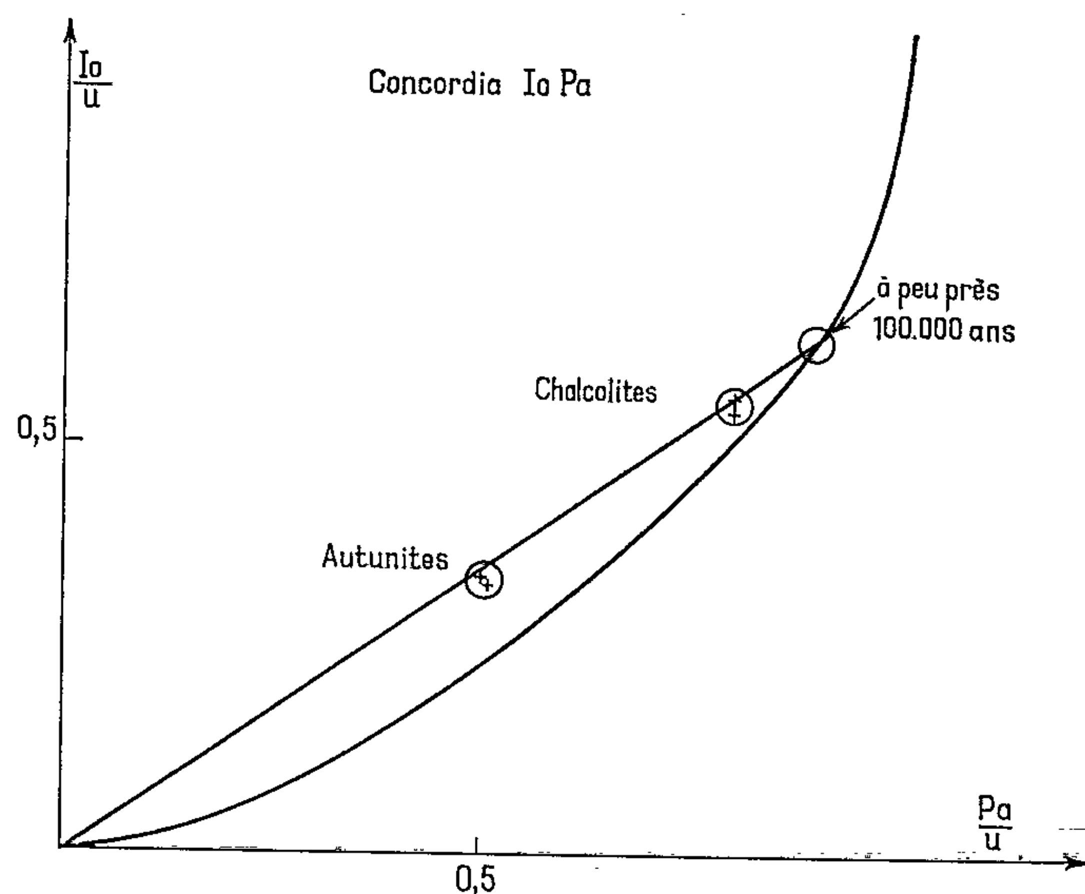
Deux points particuliers de cette droite sont intéressants.

a. Si $\alpha = 0$, c'est-à-dire s'il n'y a pas de crise les expressions prennent la forme $R = (1 - e^{-\lambda T_1})$, donc le point est commun avec la courbe Concordia; c'est l'instant initial, c'est-à-dire l'âge de la minéralisation.

b. Si $C\alpha = 1$, c'est-à-dire s'il y a départ total d'ionium et de protactinium

$$R = (1 - e^{-\lambda T_1});$$

le second point d'intersection avec la Concordia fournit donc l'âge de la crise.



c. Suivant que $c > 0$ ou $c < 0$, c'est-à-dire suivant que les points sur la droite sont au-dessus ou au-dessous de la Concordia, il est possible de savoir si la crise à provoqué un départ préférentiel d'uranium ou d'ionium et de protactonium, donc de connaître la nature de la crise.

Prenons comme exemple les minéralisations secondaires de la mine d'uranium de Limouzat (Forez).

Ce gisement situé dans le massif des Bois noirs est constitué essentiellement de pechblende. Au voisinage des failles et vers la surface on rencontre une altération importante avec chalcolite et autunite.

Les minéraux secondaires de la carrière au niveau 35 ont été étudiés par Coquema, Coulomb, Goldstein, Schiltz à l'aide des techniques du déséquilibre radioactif ([1]).

Ces auteurs concluent que la chalcolite et l'autunite ont une histoire différente et des âges différents (au moins 40 000 ans de différence d'âge disent-ils).

Or si l'on reporte les mesures sur un graphique [Io]/[U], [Pa]/[U], on peut voir que tous les points analytiques restent alignés sur une droite passant par l'origine et coupant la Concordia à environ 100 000 ans.

On peut interpréter ceci de la manière suivante :

a. Les minerais secondaires d'uranium, autunite et chalcolite sont synchrones;

b. Ils se sont formés il y a 100 000 ans;

c. Ils ont été altérés par l'action des eaux actuelles, l'autunite s'altérant plus facilement que la chalcolite;

d. On peut se rappeler ([5]) qu'à Lachaux (mine d'uranium voisine) on est amené à envisager des venues récentes. Il y a lieu de se demander si les venues de Lachaux ne sont pas de même âge que la minéralisation secondaire de Limouzat.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) ROSHOLT, *Radioactive déséquilibrium. Natural Migration of Uranium* (*Conf. de Genève*, 2, 1958, p. 230 et 772).

([2]) WETHERILL, *Discordant uranium; lead ages* (*Trans. Amer. Geophys. Union*, 37, 1956, p. 320-326).

([3]) FRIEDLANDER et KENNEDY, *Chimie nucléaire et Radiochimie*, Dunod, Paris, 1960.

([4]) COULOMB, COQUEMA, GOLDSTEIN et SCHILTZ, *Rapport C. E. A.*, 40, 1961, p. 2034, communiqué par les auteurs.

([5]) SARCIA, CARRAT, POUGHON et SAUSELME, 1958, *Conf. de Genève*, 2, 1958, p. 280 et suiv.

(*Groupe de Recherches géochimiques Louis Barrabé*
et *Laboratoire de Géologie appliquée de la Sorbonne*,
191, *rue St-Jacques, Paris*, 5e.)

PALYNOLOGIE. — *Valeur stratigraphique des sporomorphes du Précambrien armoricain.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Roblot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence formelle, dans les roches charbonneuses du Précambrien supérieur armoricain [Briovérien *sensu stricto* ([1])] antérieur aux tillites, de microorganismes inédits, provisoirement appelés « sporomorphes » ([2]), m'a incitée à des recherches systématiques dans l'ensemble des roches analogues de même âge, microquartzites (phtanites ou lydiennes) et schistes charbonneux. Effectivement, la présence des sporomorphes y est générale [([3]), ([4])].

Il n'était pas sans intérêt d'aborder alors l'étude des *calcaires de la Meauffe* (Manche), roches également à haute teneur en matière charbonneuse, et ce, d'autant plus que l'âge de ces calcaires demeurait en discussion; il y avait cependant une forte présomption en faveur de leur âge précambrien ([5]). Ayant appliqué aux calcaires de la Meauffe les méthodes de l'analyse palynologique, j'ai pu y reconnaître la présence de sporomorphes dont l'ensemble offre des similitudes avec le complexe microorganique des phtanites de la Lande des Vardes (Manche) appartenant au *Briovérien moyen* (M.-J. Graindor) ou *étage de Lamballe* (Ch. Barrois). Je ne développerai pas, dans cette Note de caractère général, les conséquences qui découlent de cette découverte pour la connaissance des conditions écologiques qui ont régné lors de la sédimentation de ces calcaires et des phtanites.

Pour que les résultats précédents pussent être de quelque valeur dans d'éventuelles déterminations stratigraphiques, il importait d'étendre les investigations à des roches analogues qui fussent plus récentes que celles du Brivorien prétillitique. Les *calcaires de Saint-Thurial* (Ille-et-Vilaine) me parurent particulièrement favorables à cet égard. En effet, ces calcaires forment des lentilles dans l'étage des *Schistes et poudingues de Gourin* ([6]) qui est postérieur à l'étage des phtanites de Lamballe. Si des divergences d'interprétation ont pu se manifester quant à l'âge des séries pourprées reposant sur le Briovérien du massif armoricain, il semble hors de doute que, pour l'ensemble des auteurs, l'étage de Gourin soit plus récent que celui des phtanites, et même, peut-on préciser avec vraisemblance, qu'il soit post-tillitique.

Les échantillons du calcaire de Saint-Thurial étudiés proviennent de la carrière du Ruisseau de la Chaise ([7]). Ils m'ont fourni une exceptionnelle abondance de microorganismes dont la morphologie est nettement plus proche des spores véritables que ne l'est celle des sporomorphes. J'ai pu y reconnaître des types très voisins de ceux qui ont été décrits en d'autres pays dans des formations de la base du Paléozoïque. Ces diverses formes sont en cours d'étude et feront l'objet d'une publication spéciale.

Des sporomorphes du Briovérien moyen aux spores des calcaires de Saint-Thurial se manifeste une nette évolution : ces dernières ont une ornementation plus variée et plus fine, un relief plus accentué, des détails de structure plus visibles; toutefois je n'y ai encore trouvé aucune marque trilète. Leur excellent état de conservation n'entre pas ici en ligne de compte, car certains sporomorphes, ceux des phtanites de Quibou (Manche) (4) par exemple, sont aussi remarquablement bien conservés, à l'encontre de ceux de la Lande des Vardes. Quant à la pigmentation, elle diffère aussi notablement; alors que les sporomorphes du Briovérien prétillitique sont presque toujours noirs ou gris, les spores de Saint-Thurial ont toutes une coloration allant du brun roux au jaune terne. Une telle pigmentation apparaît comme intermédiaire entre celle des sporomorphes et celle des spores du Paléozoïque supérieur armoricain que j'ai eu l'occasion d'examiner et qui sont jaune brillant ou ambré. Il n'est pas exclu, me semble-t-il, que cette différence de pigment ait valeur de critère relatif en ce qui concerne les formations du massif armoricain, car elle paraît être liée à une évolution chimique différente dans des roches qui ont été soumises depuis le Permo-Trias à des phénomènes d'altération identiques.

Des observations rapportées ici, il résulterait que les sporomorphes ne se rencontreraient que dans le Briovérien moyen, à tout le moins qu'ils ne se retrouvent pas dans des sédiments supérieurs, proches de la base du Paléozoïque. Ils tendraient donc à prendre une signification stratigraphique. Sans doute ne peut il être présentement question d'envisager le degré de précision de cette valeur, car une telle conclusion impliquerait une masse d'informations statistiques que je ne possède pas encore. Actuellement, il est seulement permis de considérer que les sporomorphes indiquent le Briovérien moyen. J'ajouterai que, dans ces mêmes perspectives d'interprétation, il faut conclure que les calcaires de la Meauffe appartiennent au Briovérien moyen.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) M.-J. Graindor, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, (10), 3, 1962, p. 88-91.

(2) M.-M. Roblot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1557.

(3) *Id.*, *Revue de Micropaléontologie*, 7, 1964, p. 153-156.

(4) *Id.*, *Annales de Paléontologie* (sous presse).

(5) M.-J. Graindor et M.-M. Roblot, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 10 avril 1961, p. 83.

(6) Ch. Barrois, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 23, 1895, p. 44.

(7) Ch. Barrois et P. Pruvost, *Ibid.*, 54, 1929, p. 174, *fig.* 11.

(*Laboratoire de Géologie, Collège de France, Paris.*)

PALYNOLOGIE. — *Age et flore d'un dépôt périglaciaire reposant sur la « rasa » cantabrique près de Burela (Galice), Espagne.*

Note (*) de Mme **Georgette Delibrias**, M. **Henri Nonn** et Mme **Madeleine Van Campo**, présentée par M. Roger Heim.

La présence d'horizons limono-argileux humifères au sein d'une accumulation détritique qui recouvre la « rasa » cantabrique occidentale (Galice du Nord-Est), a permis de préciser la période durant laquelle fut édifié ce dépôt, grâce au carbone 14 : 13 600 ± 450 ans. L'analyse pollinique a fourni des indications, corroborant les données sédimentologiques, sur les conditions climatiques ayant régné alors sur le littoral du Nord-Ouest de l'Espagne.

La côte espagnole, des Asturies à la Galice du Nord-Est, est constituée par une banquette littorale appelée « rasa », adossée à des reliefs importants (300 m en moyenne en Galice) et rongée aujourd'hui par la mer. La rasa s'étend à une altitude et sur une largeur variables, mais va se rétrécissant et s'abaissant de plus en plus vers l'Ouest. A sa terminaison occidentale, près du petit port de Burela, elle supporte, au pied de la Sierra del Buyo, une accumulation épaisse de 4 à 14 m (1). Plusieurs coupes, l'une sur le flanc Ouest du « valle » de Moucide — km 10 de la route vicinale Cangas de Foz à Ferreira — d'autres le long de la tranchée du chemin de fer en construction de Gijon au Ferrol près de Burela, permettent d'observer les faciès du dépôt.

Malgré l'absence de toute rivière importante, on remarque une disposition litée ou en lentilles, et un net triage dans chaque lit de cailloutis, de graviers, de sable grossier ou fin. Il ne peut donc s'agir que de cônes de déjection coalescents, mis en place grâce à un ruissellement particulièrement abondant, où les éléments limono-argileux sont absents; une mise en place par solifluxion boueuse ne peut être envisagée.

L'analyse pollinique étant le seul moyen de préciser les conditions bioclimatiques qui ont permis ce type de sédimentation impossible de nos jours, elle a été entreprise sur deux niveaux différents de l'accumulation. Comme, d'autre part, il était important de connaître son âge pour déterminer si les cônes de déjection furent réalisés lors d'un « glaciaire », d'un « interglaciaire » ou au Postglaciaire, une datation au carbone 14 a été tentée.

Avant de préciser les résultats obtenus, on peut brièvement caractériser le paysage végétal actuel. Les espaces non cultivés sont occupés par une lande de type atlantique, à ajoncs, bruyères (et genêts peu abondants) coupée par les reboisements récents de *Pinus pinaster*. Les ravins et creux ombreux sont colonisés par des fougères. Les arbres autres que les pins, en général isolés ou en boqueteaux, sont les chênes rouvres à basse altitude, les chataîgniers, quelques tauzins sur les pentes. La culture principale de la région est celle du maïs.

— Le niveau tourbeux supérieur, subhorizontal et fossilisé sous 2 m de débris torrentiels, a pu être daté ([2]). Un âge de 13 600 ± 450 ans a été obtenu. On peut donc le rapporter au Würm III.

— L'analyse pollinique de ce même niveau a fourni le spectre suivant (exprimé en grains de pollens) :

Graminées	312	*Potamogeton*	1
Pinus cf. *silvestris* (et cf. *montana* (?))	96	*Juncus*	5
Betula	1	*Equisetum*	1
Alnus	1	Spores	11

Il correspond à un lit mince de limon argilo-tourbeux (0,15 m) surmonté par plus de 1,30 m de sables et cailloutis qui forment le sommet actuel d'un cône dans le Valle de Moucide. (Un banc terreux plus épais — 1 m — fossilisé par 2,40 m de cailloutis s'est malheureusement révélé trop pauvre en pollens pour compléter la physionomie du paysage végétal contemporain du dépôt.)

Il résulte du spectre pollinique cité un paysage découvert, les Graminées étant largement représentées; parmi les arbres, les pollens de *Pinus silvestris* sont seuls en assez grand nombre. L'ambiance climatique paraît donc avoir été au Würm III celle d'un froid assez rude pour une région aussi méridionale et voisine du niveau de la mer (*Pinus silvestris* abonde aux Pyrénées jusqu'en Navarre, il n'est signalé que vers 1200-1800 m dans les Pyrénées aragonaises; des peuplements importants existent à la Sierra de Guadarrama et épisodiquement vers 1600-1700 m dans la Sierra de Gerez, où sa spontanéité n'est pas certaine).

Cette période froide fut pourtant humide, ainsi que cela était suggéré par l'aspect même des sédiments. L'abondance de l'eau, au moins saisonnièrement, issue peut-être de la fonte de neiges plus copieuses que de nos jours sur les reliefs côtiers, se conjuguait à la rigueur des températures. Cette conjonction engendra une formation périglaciaire assez particulière. Le tapis végétal pauvre en espèces arborées a permis l'action d'un ruissellement puissant. Les débris fournis par les schistes gréseux et les quartzites fossiles de la Sierra del Buyo, fragmentés par la gélivation, ont été ainsi entraînés jusqu'à la rasa. Celle-ci, au pied d'un important talus à pente forte, a favorisé l'étalement des matériaux en cônes étendus. Les conditions périglaciaires y sont par ailleurs inscrites dans le dépôt lui-même, sous la forme de fentes en coin et de mouvements de cryoturbation.

On peut rapprocher de l'âge indiqué ici pour cette accumulation, ceux qui ont été trouvés par ailleurs ([3]) pour la grotte d'Altamira (province de Santander). Les latitudes sont en effet comparables : (Burela : 43°39′ lat. Nord, 7°21′ long. Ouest; Altamira : 43°23′ lat. Nord, 4°08′ long. Ouest) et les positions sont identiques. La grotte d'Altamira est située dans une rasa côtière à 140 m d'altitude, en avant d'un relief de 700-800 m

(Monte Ibio). Elle est décorée de peintures murales représentant des animaux sauvages, bisons, biches, sangliers, témoignant de conditions climatiques rudes. Les âges obtenus pour des coquillages et des charbons de bois prélevés dans la couche correspondant au Magdalenien III sont de 13 900 ± 700 ans et de 15 500 ± 700 ans.

Le spectre pollinique ne semble pas, pour sa part, être très différent de celui qui fut indiqué ([4]) pour un niveau rapporté au Würm III près de Porto (43 km au Sud - Sud-Est), et dans lequel *Pinus* comptait pour 22,2 % des pollens, graminées et herbacées formant la dominante du paysage (77,8 % des pollens). Par contre, il se distingue nettement de ceux qui ont pu être dressés à partir de tourbières à sphaignes récentes de basse altitude (45-200 m) qui, aux Asturies, reposent *sur* les accumulations périglaciaires continentales de rasa. *Cf.* Llopis-Llado ([5]) et J. Menendez Amor ([6]). Dans ces dernières, on voit dominer *Erica tetralix*, *Ulex europea*, *Osmunda regalis*, *Calluna vulgaris*, et parmi les arbres, les pollens les plus fréquents sont ceux de *Betula* et *Alnus*, *Pinus* et *Corylus* sont présents en moindre proportion.

Ainsi, le littoral nord galicien participait à la fin du Würm au domaine périglaciaire cantabrique. Mais les sédiments corrélatifs de cette période y ont acquis au moins localement un faciès original, plus proche des formations torrentielles que des coulées boueuses engendrées par la solifluxion et si fréquentes aux abords des côtes de l'Europe occidentale.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

([1]) La description des sédiments couvrant la rasa dans les environs de Burela a déjà été faite par H. NONN, in *Les dépôts de la rasa cantabrique dans sa partie occidentale* (*Galice, Espagne*) (*Revue de Géomorphologie dynamique*, 1960, p. 97-105) et par I. ASENSIO-AMOR, in *Materiales sedimentarios sobre la rasa cantabrica; tramo comprendido entre la ria de Foz y el casco urbano de Burela* (*Bol. Real. Soc. Esp. de Hist. Nat.*, 58, 1960, p. 73-83).

([2]) L'installation de datage utilisée comporte un compteur proportionnel de 1,2 l rempli de CO_2 à la pression atmosphérique; elle est décrite dans G. DELIBRIAS et M. T. PERQUIS, *Datages par la méthode au carbone 14* (*Bulletin d'informations des Sciences et Techniques du Commissariat à l'Énergie Atomique*, n° 21, 1958, p. 1 à 3).

([3]) H. R. CRANE et M. T. GRIFFIN, *University of Michigan Radiocarbon Dates*, V (*Amer. J. Science*, Radiocarbon supplement, 2, 1960, p. 46).

([4]) *Voir* MORTINHO DE ALMEIDA et G. ZBYSZEWSKI, *Com. Soc. Geol. Portugal*, 1947, p. 13-105.

([5]) N. LLOPIS-LLADO, *Los depositos de la costa cantabrica, entre los Cabos Busto y Vidio* (*Speleon*, ano VI, n° 4, 1956, p. 333-347).

([6]) J. MENENDEZ-AMOR, *Las turberas de la zona litoral oriental de Asturias* (*Las Ciencias*, ano XV, n° 4, 1950).

(*Service d'Électronique physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Laboratoire de Palynologie
du Muséum National d'Histoire naturelle, Paris
et Centre de Géographie Appliquée, Strasbourg.)

IONOSPHÈRE. — *Coefficient de convergence pour une onde de très basse fréquence se propageant entre Terre et ionosphère.* Note (*) de M. **Michel Aubry**, présentée par M. Jean Coulomb.

On étudie le coefficient de convergence d'une onde propagée par réflexions successives entre les surfaces de deux sphères concentriques dans le cas où l'émetteur est sur la surface de la sphère interne et le récepteur sur la surface de la sphère externe. On montre que ce coefficient est indépendant des rayons des deux sphères. Le résultat s'applique à la propagation d'ondes T. B. F. entre Terre et ionosphère.

Une onde T. B. F. qui se propage par réflexions successives entre Terre et ionosphère subit une focalisation due au fait qu'elle se réfléchit sur deux surfaces sphériques concentriques (aux fréquences supérieures l'ionosphère ne se comporte plus comme un miroir et le problème est différent).

D'une façon générale, le coefficient de convergence (ou divergence) est défini par

$$\alpha = \left(\frac{q'}{q}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

où q est la section droite d'un pinceau infiniment fin dont le parcours de longueur D entre la source et le point d'observation comporte des réflexions sur des surfaces sphériques; q' est la section droite qu'aurait le même pinceau ayant parcouru la même distance D mais n'ayant subi que des réflexions sur des surfaces planes (ou pas de réflexion du tout).

Dans la figure 1, A est la source, N le point d'observation, il y a réflexion sur le miroir M, et $D = AM + MN$.

1 *a* : $\alpha = 1$, il n'y a pas de focalisation;

1 *b* : $\alpha < 1$, il y a divergence;

1 *c* : $\alpha > 1$, il y a convergence.

Calculons α dans le cas simple de la réflexion sur la surface externe d'une sphère.

La figure 2 permet d'écrire

$$q' = (D_1 + D_2)^2 \sin\tau \, d\tau \, d\varphi.$$

On a représenté D_2 dans le prolongement de D_1 pour la clarté de la figure. D'autre part, $d\varphi$ est l'angle dièdre d'arête oA.

On a

$$q_r = r^2 \sin v \, dv \, d\varphi$$

et la section droite correspondante, q, s'écrit

$$q = q_r \cos\tau_r = r^2 \sin v \cos\tau_r \, dv \, d\varphi.$$

D'où

$$\alpha = \left(\frac{q'}{q}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{D_1 + D_2}{r}\left(\frac{\sin\tau}{\sin v \cos\tau_r}\,\frac{d\tau}{dv}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2}$$

Pour calculer (2) on n'a utilisé que les sections droites des pinceaux après le parcours ($D_1 + D_2$) sans se préoccuper de la forme de ce parcours.

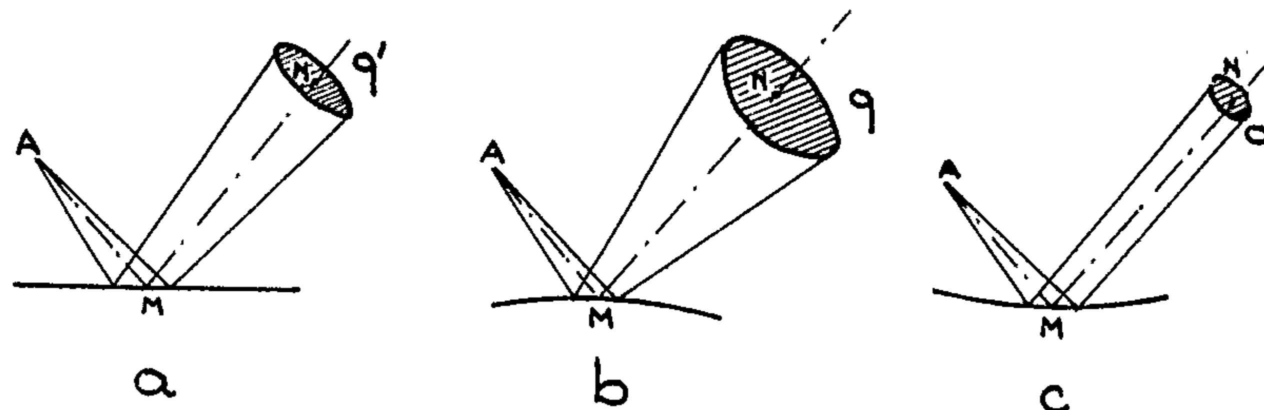


Fig. 1.

Ce qui a permis à Bremmer [1] d'appliquer cette formule au calcul du coefficient de convergence sol-sol α_{nss} lorsque émetteur et récepteur sont situés

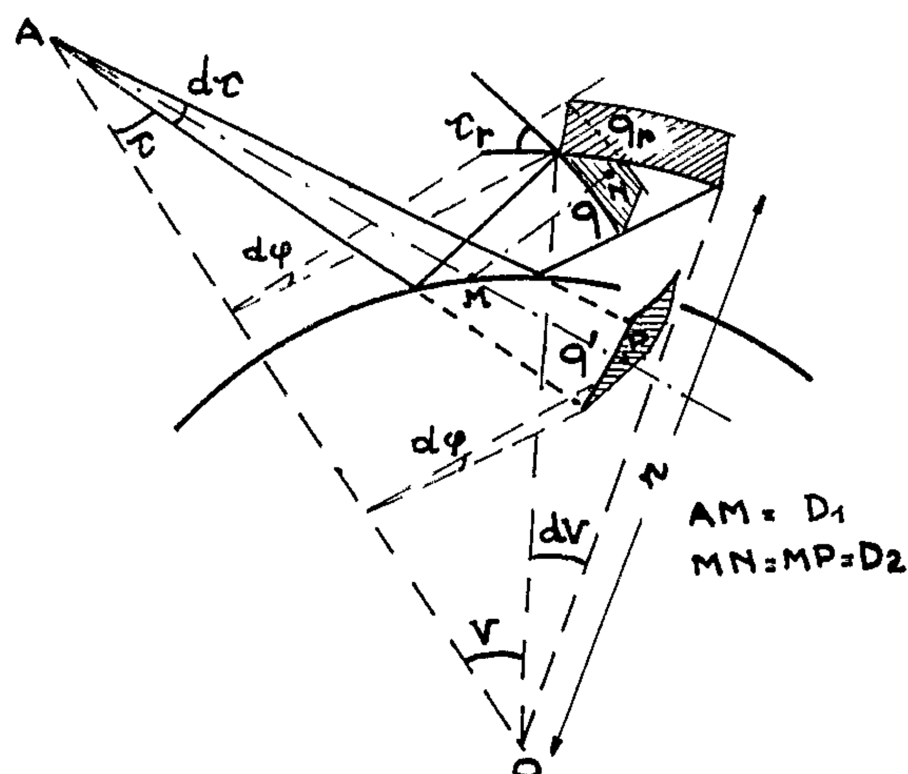


Fig. 2.

à Terre (*fig.* 3). Il obtient

(3) $$\alpha_{nss} = \frac{a+h}{a}\left(\frac{2n\sin\frac{v}{2n}}{\sin v}\right)^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{a+h-a\cos\frac{v}{2n}}{(a+h)\cos\frac{v}{2n}-a}\right)^{\frac{1}{2}},$$

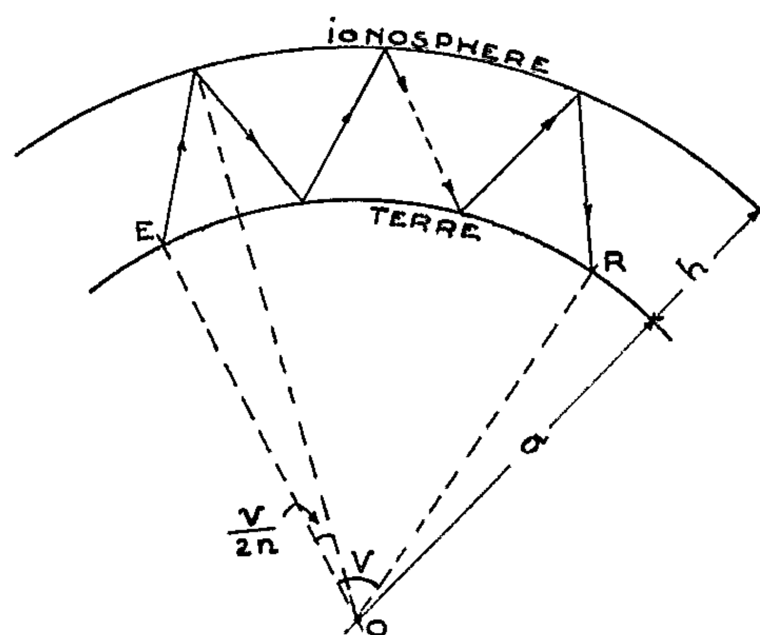


Fig. 3.

n est le nombre de bonds entre l'émetteur E et le récepteur R ($n = 3$ dans la figure 3).

Étudions maintenant le coefficient α_{nsi}, obtenu lorsqu'on applique la relation (2) au cas où l'émetteur E est au sol, et le récepteur R à la base de l'ionosphère (*fig.* 4).

La distance parcourue entre E et R n'est plus $D_1 + D_2$ mais D_n donné par

(4) $D_n = (2n+1)\,AB = (2n+1)\,[(a+h)\cos\tau_{nr} - a\cos\tau_n]$, avec $\tau_n \leq 90°$.

Les paramètres r et τ_r de la formule (2) deviennent respectivement $(a+h)$ et τ_{nr}.

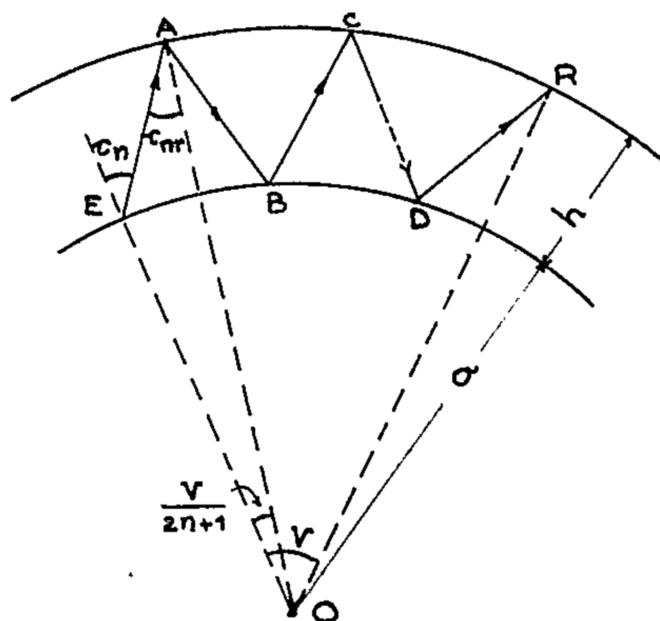


Fig. 4.

En posant

$$\cos\frac{\varphi}{2n+1} = C_n, \qquad \sin\frac{\varphi}{2n+1} = S_n,$$

on obtient

(5) $$\sin\tau_n = \frac{(a+h)\,S_n}{[(a+h)^2 + a^2 - 2a(a+h)\,C_n]^{\frac{1}{2}}},$$

(6) $$\cos\tau_{nr} = \frac{a+h-a\,C_n}{[(a+h)^2 + a^2 - 2a(a+h)\,C_n]^{\frac{1}{2}}},$$

(7) $$\frac{d\tau_n}{d\varphi} = \frac{a+h}{2n+1}\,\frac{a+h-a\,C_n}{(a+h)^2 + a^2 - 2a(a+h)\,C_n}.$$

La relation (2) donne alors

(8) $$\alpha_{nsi} = \left(\frac{(2n+1)\sin\dfrac{\varphi}{2n+1}}{\sin\varphi}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Contrairement à celui de la relation (3), ce coefficient ne dépend plus de $a/(a+h)$ [à condition bien entendu de ne pas ajouter une relation supplémentaire liant φ, n et $a/(a+h)$, comme par exemple de s'imposer $\tau_n =$ Cte lorsque $a/(a+h)$ varie]. On peut donc, pour diverses valeurs de n, calculer les variations de α_{nsi} en fonction de φ. Les résultats seront valables pour toute onde se propageant entre deux sphères concentriques de rayons quelconques dans la mesure évidemment où l'on peut utiliser les lois de l'optique géométrique.

La quantité $a/(a+h)$ n'intervient plus que comme paramètre déterminant la limite de validité des courbes. En effet, la condition $\tau_n \leq 90^0$ entraîne à cause de (5) :

$$\frac{a}{a+h} \leq \cos \frac{\varphi}{2n+1}.$$

D'autre part, lorsque $\varphi \to 180^0$, $\alpha_{nsi} \to \infty$ selon (8). C'est le problème de la focalisation au point antipode. Mais dans ce cas l'optique géométrique n'est plus valable donc la relation (8) non plus.

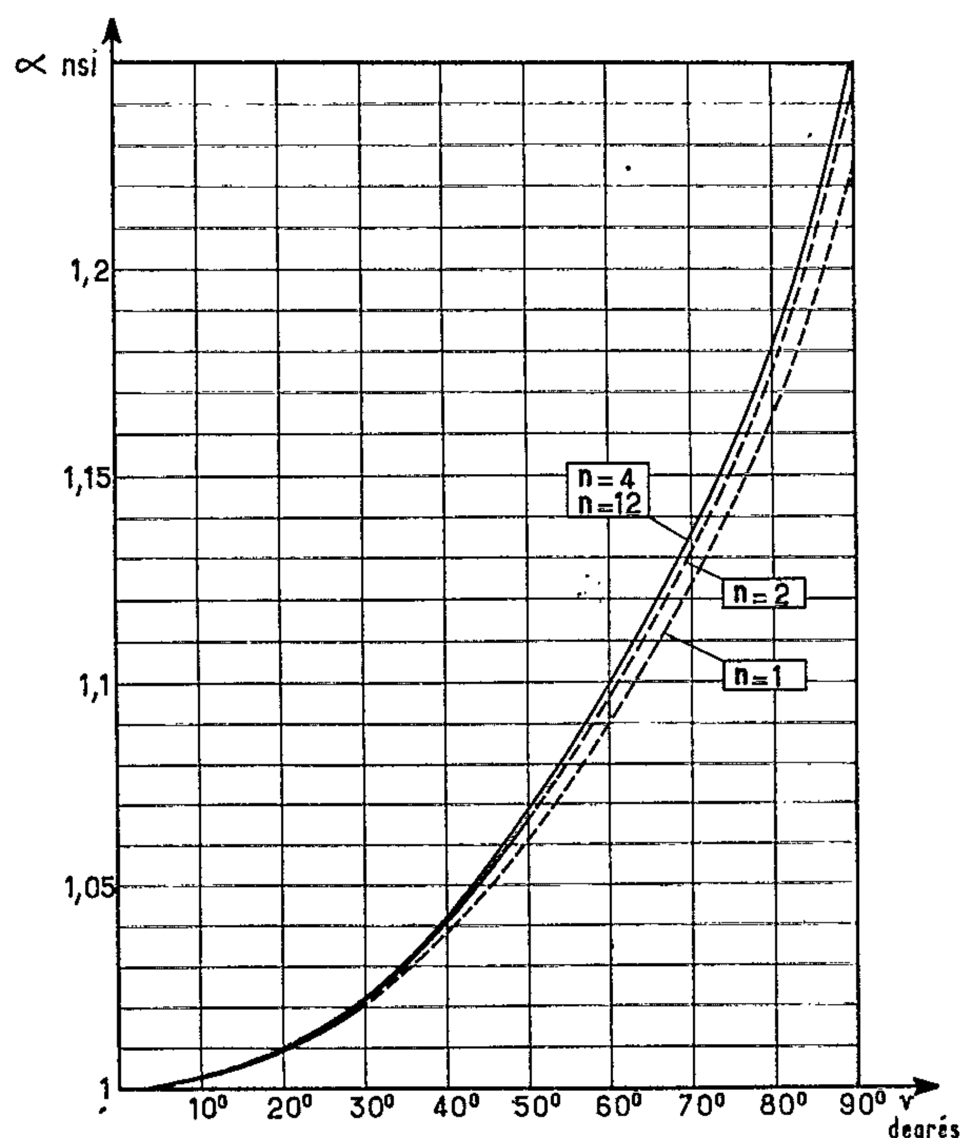


Fig. 5.

La figure 5 donne les variations de α_{nsi} pour $n = 1, 2, 4, 12$ lorsque φ varie de 0 à 90°. A titre indicatif on a tracé les courbes en trait continu à l'intérieur de leur domaine de validité pour $a/(a+h) = 0{,}9845$ ($a = 6\,378$, $h = 100$), en trait discontinu à l'extérieur de ce domaine.

J. H. Crary ([2]) a calculé le coefficient de convergence α_{nsi} et a tracé des courbes de variations. Cela lui permet de mettre en évidence que α_{nsi} reste très voisin de 1 tant que φ n'est pas trop grand (*fig.* 5). Mais la formule de Crary, assez compliquée, ne met pas en évidence que α_{nsi} est indépendant de a et h. Par simplification de la formule de Crary, on retrouve la relation (8).

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) H. BREMMER, *Terrestrial radio waves*, Elsevier Publishing Company Inc., 1949.

(2) J. H. CRARY, *Geometrical optics convergence coefficient for the whistler case* (*Radio Science*, 68 D, n° 2, février 1964).

(*Groupe de Recherches ionosphériques,*
C. N. E. T.-C. N. R. S.-I. P. G.,
3, *avenue de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine*).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE — *Ultrastructure du chloroplaste en fonction de la photopériode chez le* Perilla nankinensis *(Lour.) Decne. (Labiées)* (1). Note (*) de MM. **Raymond Bronchart**, **Henri Firket** et **Léon Simar**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La photopériode influence nettement la structure du système lamellaire et le stroma des chloroplastes des jeunes feuilles du *Perilla nankinensis*.

En jours courts, les lamelles joignant les thylakoïdes sont réparties en cinq à sept faisceaux dans un stroma riche en grains d'aspect ribosomial; les granums sont largement espacés les uns des autres. En jours longs, le système lamellaire est réparti en quatre faisceaux; les granums bien individualisés sont rapprochés; de rares granules ribosomiaux sont dispersés dans le stroma.

Chez beaucoup de plantes supérieures, la durée relative du jour et de la nuit au cours d'un cycle de 24 h contrôle divers processus morphogénétiques dont la mise à fleurs. On sait que, chez ces espèces sensibles au photopériodisme, ce sont les feuilles qui « mesurent » la longueur du jour et qui envoient vers les méristèmes caulinaires un « stimulus floral », lorsqu'elles sont soumises à une photopériode adéquate. Le rôle de la feuille dans la floraison est donc primordial, ce qui nous a incités à examiner la structure fine des composants cellulaires dans des feuilles soumises à des photopériodes qui favorisent ou empêchent la mise à fleurs.

Nous avons choisi comme matériel une plante de jours courts : le *Perilla nankinensis* (Lour.) Decne., parce qu'elle répond de façon stricte à la longueur du jour et que son comportement photopériodique est bien connu (2). Les plantes ont été cultivées à partir de la graine, dans les conditions du phytotron de Liège : 20°C constants, 80 % d'humidité relative; la lumière était fournie exclusivement par des tubes fluorescents de type « Phytor C.R.H.Lg. », donnant une intensité d'environ 4 500 lx au niveau des jeunes feuilles. La composition spectrale de ces tubes a été mise au point par Bouillenne et Fouarge (3). Les photopériodes choisies étaient de 8 h (où le *Perilla* fleurit) et de 16 h (où il reste indéfiniment végétatif).

Après 20 jours de culture (en jours courts, la floraison ne débute qu'à partir du 28e jour après le semis), nous avons prélevé dans les deux séries expérimentales des échantillons de feuilles pour l'examen en microscopie électronique. La portion médiane des jeunes feuilles en voie d'étalement (3-4 mm de long) a été préfixée dans la glutaraldéhyde pendant 45 mn, puis fixée 15 mn à l'OsO_4 tamponné selon Millonig (4). Les pièces ont été incluses dans l'épon. Les coupes, montées sans film de formvar, ont été contrastées pendant 10 mn par l'acétate d'uranyle, puis 20 mn par l'hydroxyde de plomb selon Karnovsky (5); elles ont enfin été recouvertes d'un film de carbone et examinées dans un appareil Siemens Elmiskop I sous une tension de 80 kV.

Pour la description de l'ultrastructure du chloroplaste nous avons utilisé la terminologie adoptée par Heslop-Harrison ([6]).

Dans les deux séries expérimentales, les chloroplastes ont une forme elliptique et sont limités par une double membrane. Le système lamellaire est constitué par des empilements de vésicules aplaties, nommées thylakoïdes par Menke ([7]), reliées entre elles par des lamelles intergranaires. Souvent, ces lamelles sont dans le prolongement des parois des thylakoïdes, de sorte que l'ensemble du système lamellaire peut être considéré comme un réseau unique de fentes anastomosées.

Aux forts grandissements, on distingue que chacune des membranes des lamelles intergranaires et des parois des thylakoïdes sont composées de trois couches : deux extérieures denses aux électrons et une médiane claire, après les techniques utilisées (*fig.* 2 et 4).

Les plastes présentent une ultrastructure caractéristique de la photopériode à laquelle les plantes sont soumises.

En jours courts (*fig.* 1 et 2), le stroma, bien conservé par la fixation, contient des granules denses aux électrons comparables aux ribosomes du cytoplasme, bien que de taille inférieure.

Les lamelles qui joignent les granums sont réparties dans toute l'étendue du plaste en cinq à sept faisceaux (moyenne : 5,75).

En jours longs (*fig.* 3 et 4), le stroma est beaucoup plus homogène, très finement granuleux. Le système lamellaire est généralement réparti en quatre faisceaux (4,2 en moyenne). Les empilements de thylakoïdes sont mieux délimités que dans les plastes de jours courts.

Enfin, les lamelles intergranaires sont nettement plus longues en jours courts qu'en jours longs.

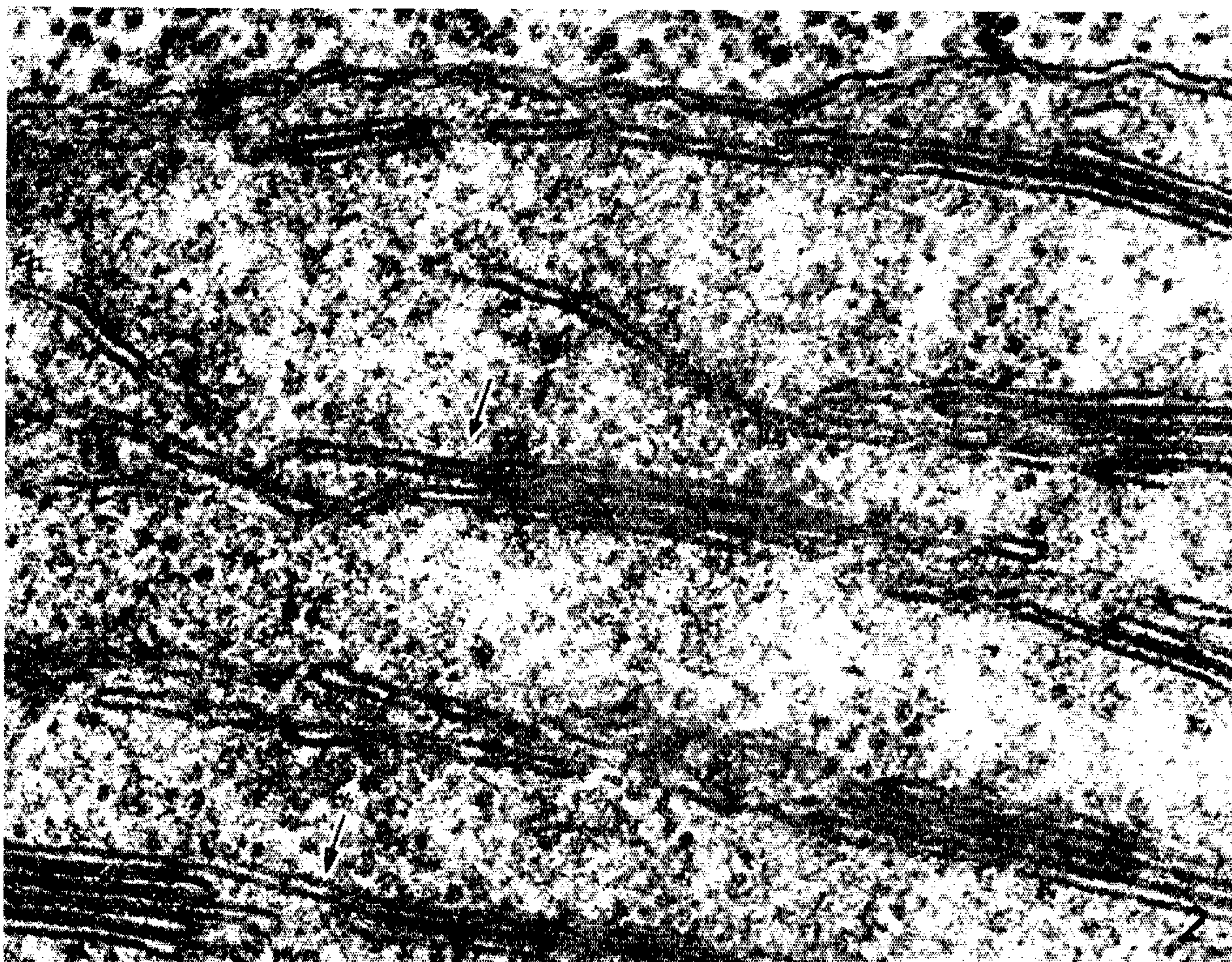
Les différences observées dans l'organisation du système lamellaire sont peut-être en rapport avec le développement de la plante vers la floraison ou avec son maintien à l'état végétatif. Il a été montré par divers auteurs (*voir* Sironval, 1963) ([8]) que le contenu des feuilles en chlorophylles varie en fonction de la durée des jours et des caractères du dévelopement et il est bien établi que les pigments verts sont essentiellement concentrés dans les structures lamellaires des plastes.

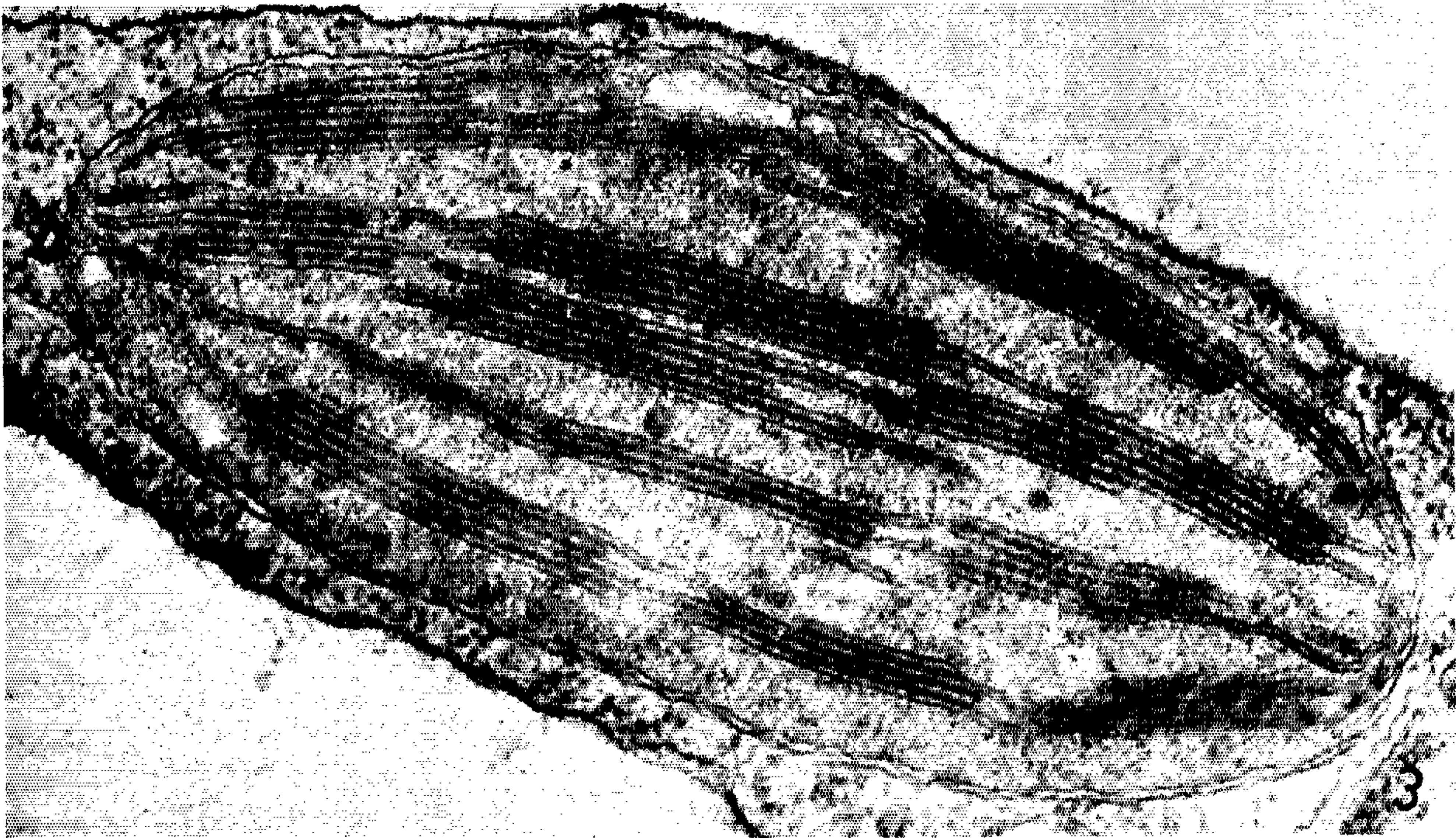
Explication des Figures.

Fig. 1. — Chloroplaste de jeune feuille du *Perilla nankinensis*. Plante de 20 jours cultivée sous une photopériode de 8 h. Système lamellaire réparti en six ou sept faisceaux; granums largement espacés les uns des autres; grains ribosomiaux dans le stroma (G × 56 000).

Fig. 2. — Aire chloroplastique. Photopériode de 8 h. Noter la possibilité de continuité entre les thylakoïdes et les lamelles intergranaires (*voir* flèches) (G × 130 000).


1


2


3

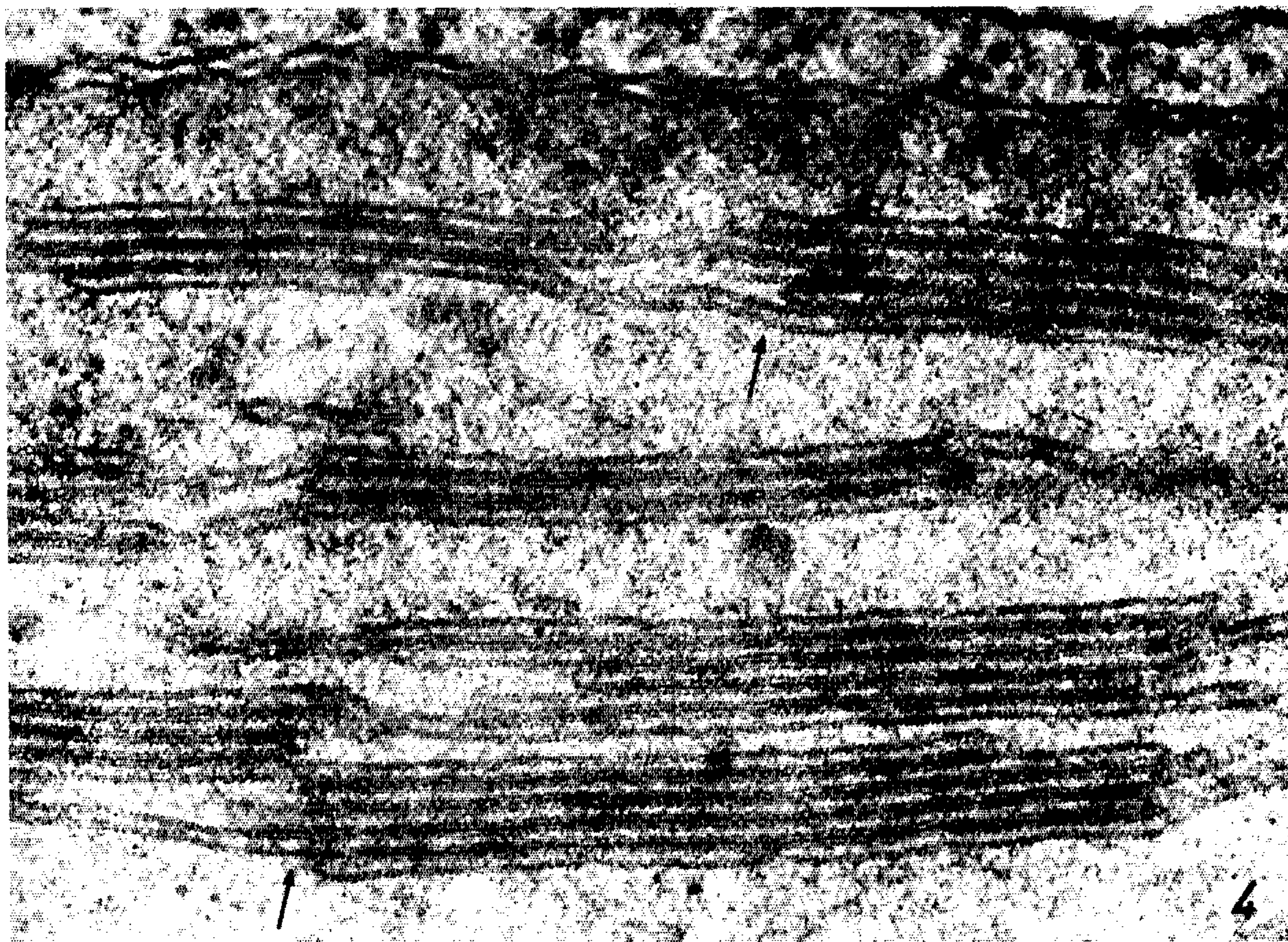

4

Fig. 3. — Chloroplaste du *Perilla nankinensis*. Plante de 20 jours cultivée sous une photopériode de 16 h. Système lamellaire réparti en quatre faisceaux; granums rapprochés les uns des autres; stroma finement granuleux (G × 56 000).

Fig. 4. — Aire chloroplastique. Photopériode de 16 h. Lamelles constituées de trois couches : deux extérieures denses aux électrons, une médiane transparente. Parfaite continuité entre les lamelles intergranaires et certains thylakoïdes (*voir* flèches) (G × 130 000).

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Ce travail a été réalisé grâce à un subside du Fonds National de la Recherche scientifique.

(2) *Rev. Gén. Botanique*, 71, 1964, p. 205-238.

(3) *Report XIVth Int. Hort. Congress* (Neth.), 3 E, 1955, p. 1114-1118.

(4) *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 1637.

(5) *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 11, 1961, p. 729-732.

(6) *Planta*, 60, 1963, p. 243-260.

(7) *Experientia*, 16, 1960, p. 537.

(8) *Photochem. and Photobiol.*, 2, 1963, p. 207-221.

(*Université de Liège, Institut de Botanique*, 3, *rue Fusch* et *Laboratoire d'Anatomie pathologique.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Moracées. Développement de l'embryon chez le* Dimerocarpus Brenieri *Gagnep.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Le *Dimerocarpus Brenieri*, malgré les caractères très particuliers de son fruit et de son ovule, appartient à la famille embryogénique du *Senecio vulgaris* comme les autres Moracées étudiées jusqu'ici, mais il s'en distingue par le cloisonnement irrégulier des quadrants et des cellules inférieures du suspenseur *sensu lato*.

En suivant la classification de Bentham et Hooker [1], M. F. Gagnepain [2] proposa de placer le *Dimerocarpus Brenieri* dans la sous-tribu des Eumorées. Le genre *Dimerocarpus* qu'il créa à cette occasion est caractérisé surtout par un fruit formé de deux parties, l'une stérile et l'autre fertile, se séparant à maturité.

La famille des Moracées est habituellement divisée en deux sous-familles, les Moroïdées et les Artocarpoïdées [3]. Chez les Moroïdées, auxquelles se rattache le *D. Brenieri*, l'embryon se développe conformément au type du *Senecio vulgaris* [4] aussi bien chez le *Morus indica* [5] que chez le *Dorstenia indica* [6]. Dans les deux espèces, la loi des nombres est respectée souvent jusqu'à la quatrième génération, les octants sont placés sur un même plan horizontal comme chez l'archétype et la cellule n', fille inférieure de la cellule *ci* de la tétrade, se divise régulièrement en deux cellules superposées, *o* et *p*. Chez le *Dorstenia indica*, D. Padmanabhan conclut à la présence d'une hypophyse. Chez le *Morus indica*, S. P. Singh admet qu'un des étages fondamentaux fournit les initiales de l'écorce au sommet radiculaire, tandis que l'étage sous-jacent est à l'origine du primordium de la coiffe, mais les figures données par l'auteur viennent plutôt à l'encontre de son hypothèse. Dans les deux espèces enfin, le suspenseur est réduit à une cellule ou à deux cellules superposées. Quels résultats allait nous donner l'étude embryogénique du *D. Brenieri* qui diffère radicalement par son fruit de toutes les autres Moracées ?

Au cours de l'étude embryologique de l'espèce, nous avons été tout d'abord surpris de la forme que présente l'ovule dont le micropyle est obturé par une excroissance vraisemblablement d'origine placentaire (*fig.* 28), identifiable à tous les stades de la séminogenèse. Cette particularité anatomique a été déjà constatée chez le *Dorstenia turnerifolia* par J. Modilewsky [8] qui l'attribue à une expension du funicule. Elle contribue à individualiser mieux encore le genre *Dimerocarpus* au sein des Morées.

L'oospore (*fig.* 1) du *D. Brenieri* se divise d'abord transversalement (*fig.* 2 et 3), puis une tétrade de la catégorie A_2 est obtenue (*fig.* 5).

Cependant la division de *cb* serait parfois plus rapide que celle de *ca* : ainsi s'expliquerait la forme tricellulaire figurée en 4. Les quadrants sont formés par division verticale des deux cellules supérieures de la tétrade. En même temps la cellule intermédiaire *m* se partage verticalement et la cellule inférieure *ci*, transversalement. Des formes octocellulaires régulières sont observées (*fig.* 7), mais il arrive que les divisions soient retardées (*fig.* 6) ou accélérées (*fig.* 8) en *m* et *ci*. Avant qu'il se produise un cloisonnement des quadrants (*fig.* 9 à gauche), on assiste habituellement à un agrandissement considérable des blastomères. Les parois, en *q*, devraient être anticlines verticales si elles étaient conformes au type *Senecio*. Elles le sont en 10, 11, 13 à droite et 14, mais elles peuvent être aussi transversales (*fig.* 12 et *fig.* 13 à gauche) et séparer, dans les cas les plus réguliers, deux étages superposés de quatre octants. D'autres divisions sont peut-être possibles : l'épiphyse très nette qui figure en 15 peut fort bien provenir d'un cloisonnement oblique initial de la cellule

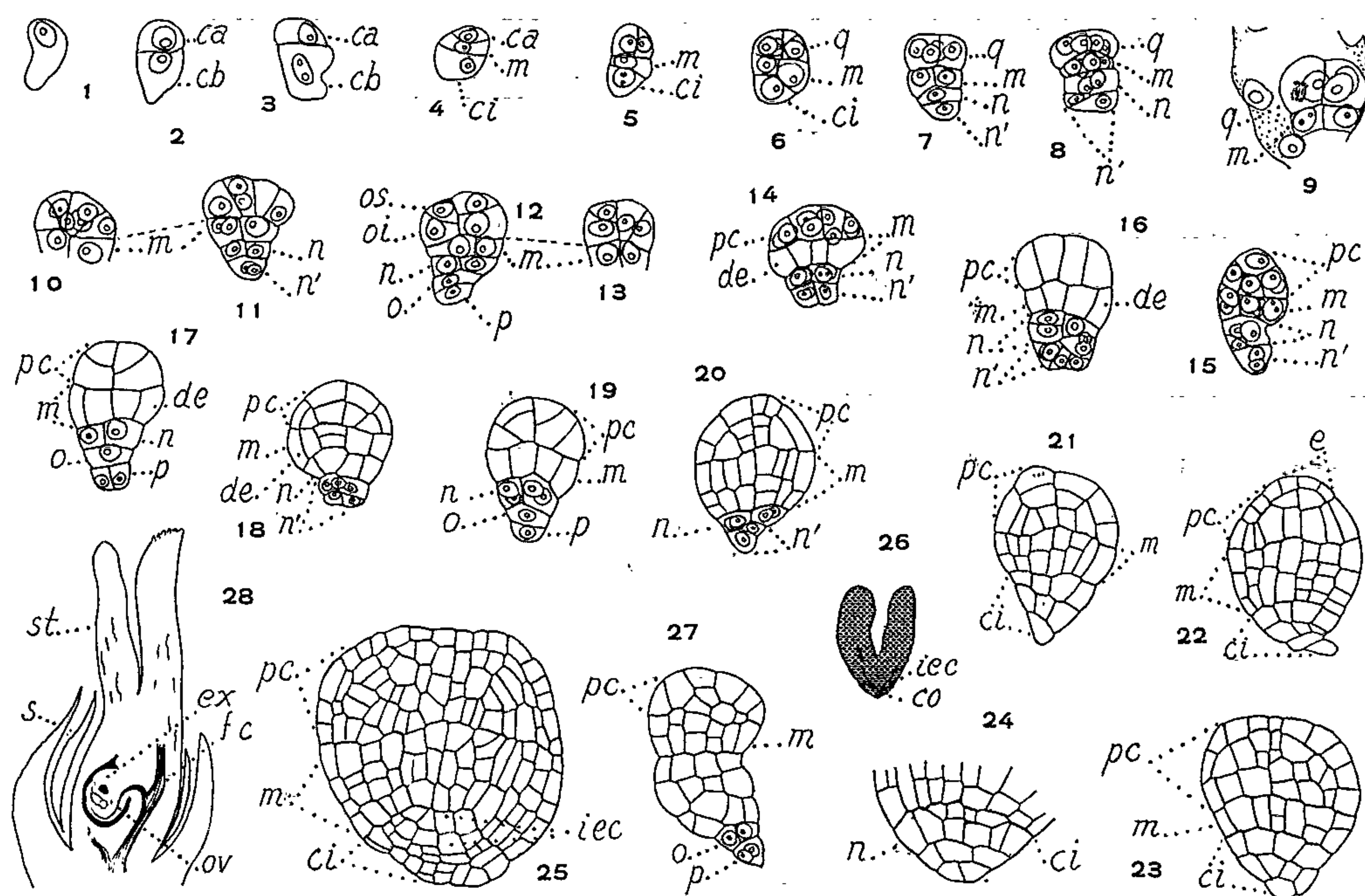


Fig. 1 à 28. — Embryologie du *Dimerocarpus Brenieri* Gagnep. — De 1 à 25, les stades fondamentaux du développement de l'embryon. De 21 à 25, il est difficile de délimiter avec précision les étages provenant de la cellule inférieure, *ci*, de la tétrade. En 26, schéma de l'embryon dicotylédoné encore peu développé. En 27, forme embryonnaire anormale caractérisée par la prolifération des cellules en *n*. En 28, coupe longitudinale d'une fleur avant la fécondation. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade ou axe hypocotylé; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *q*, quadrants; *n* et *n'*, cellule fille supérieure et cellule fille inférieure de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*; *pc*, partie cotylée *sensu lato*; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *co*, coiffe; *st*, stigmate; *s*, sépale; *fc*, faisceau conducteur de sève; *ov*, ovule; *ex*, excroissance du placenta. (G × 270 de 1 à 25 et en 27; 25 en 26; 15 en 28.)

apicale. En tout cas, les octants, quelle que soit leur disposition, fournissent la partie cotylée *sensu lato* (*fig.* 16 à 22) avec la particularité, quand il existe deux étages d'octants, que les octants supérieurs s'identifient d'emblée à l'épiphyse. En *m*, il se différencie tout d'abord le dermatogène (*fig.* 14 à 17), puis le périblème et le plérome se séparent, assez tardivement. Cet étage est à l'origine de la partie hypocotylée. Le premier cloisonnement est vertical en *n* (*fig.* 11, 12 et 17). Puis il se forme quatre cellules circumaxiales (*fig.* 19 et 20) ou, plus rarement, l'une des cellules au moins prend une cloison oblique ou transversale (*fig.* 15 et 16). La première division de *n'* est habituellement verticale ou oblique (*fig.* 8, 11, 14 à 17). Elle est cependant parfois transversale (*fig.* 7, 12 et 19). C'est l'une des différences fondamentales qui sépare le *Dimerocarpus* des autres Moroïdées étudiées jusqu'ici ou *n'* se cloisonne toujours transversalement et elle explique que l'interprétation des stades âgés soit souvent rendue difficile chez le *Dimerocarpus*. Le suspenseur *s. lato* prend en effet une forme massive où la délimitation des étages est vraiment imprécise (*fig.* 21 à 23). Il est peu douteux qu'il existe au moins deux étages superposés d'initiales de l'écorce au sommet radiculaire aux stades un peu plus avancés du développement embryonnaire (*fig.* 24 et 25). Ces deux étages sont issus indiscutablement de la cellule *n*. Il est probable que le primordium de la coiffe provient également de *n* (*fig.* 25), mais *n'* pourrait aussi intervenir dans la formation de l'assise calyptrogène. Même l'examen de stades plus âgés entraîne difficilement une conviction à ce sujet (*fig.* 26).

Dans un seul cas (*fig.* 27), nous avons observé une prolifération de cellules en-dessous de l'hypocotyle. Il semble qu'elle se soit produite au niveau de l'étage *n*, puisqu'on identifie aisément les étages *q*, *m*, *o* et *p*. Peut-être s'agit-il d'un début de polyembryonie.

Pour conclure, le *D. Brenieri*, en dépit de ses caractères morphologiques très particuliers, appartient à la même famille embryogénique que les *Morus* et les *Dorstenia*. Mais, contrairement à ce qui avait été observé chez les autres Moroïdées, les directions des cloisons sont très variables quand se forment les octants. Les mêmes irrégularités se retrouvent au niveau des étages *n* et *n'* de l'embryon octocellulaire. Vraisemblablement, une étude plus poussée de l'embryogénie des Moroïdées permettrait de définir, au sein de la sous-famille, des types embryonomiques secondaires qu'il serait possible d'utiliser à des fins taxinomiques. D'une façon plus générale, les Moroïdées se rattachent au même type embryonomique que les Artocarpoïdées ([9]). En effet, le *Ficus religiosa* non seulement appartient à la famille embryogénique du *Senecio*, mais encore rappelle les *Dorstenia* et les *Morus* par la régularité de son développement. Il est certain que ses traits particuliers confèrent jusqu'ici au *D. Brenieri* une place bien à part parmi les Moracées.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) *Genera plantarum*, 3, 1862-1883, p. 344.

(2) *Bull. Mus. nat. Hist. nat.*, 27, 1921, p. 441-443.

(3) ENGLER et PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 3, 1, p. 66.

(4) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., partie spéciale : *Première période du système*, Paris, 1948.

(5) S. P. SINGH, *Agra Univ. J. Res.*, 3, 1954, p. 323-341.

(6) D. PADMANABHAN, *J. Madras Univ.*, B, 31, 1961, p. 47-51.

(7) J. MODILEWSKY, *Flora*, 98, 1907-1908, p. 423-470.

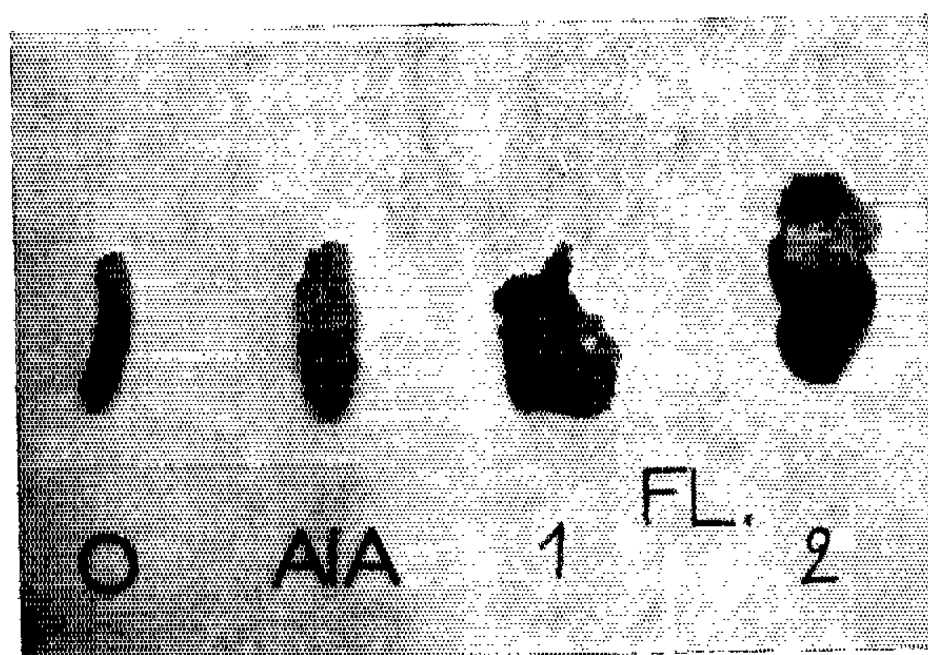
(8) B. M. JOHRI et R. N. KONAR, *Phytomorphology*, 6, 1956, p. 97-111.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le « Glucoflavonate de calcium » et les « Bioflavonoïdes », facteurs de croissance,* in vitro, *de fragments de tissus végétaux.* Note (*) de MM. **Raymond Garestier, Jean-Claude Chénieux** et **Marc Rideau**, transmise par M. Roger Gautheret.

Le « Calcium flavonate glycoside lemon orange » et le « Lemon bioflavonoïd complex », fournis par Sunkist Growers provoquent la croissance *in vitro* de fragments de tubercules d'*Helianthus tuberosus* L. et de racines de *Daucus Carota* L.

Nos essais d'isolement et de fractionnement de facteurs de croissance présents dans certains organes de Rutacées [(2) à (5)] nous ont conduits



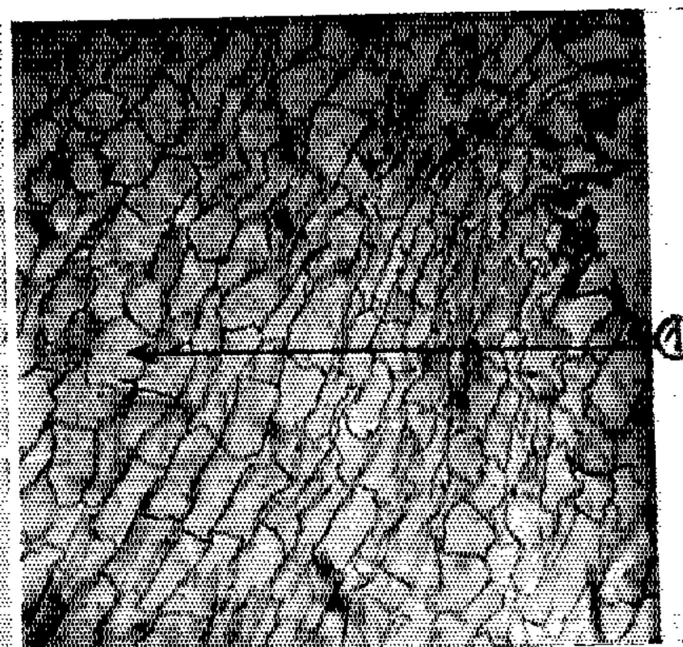


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Action du Fl. aux concentrations 10 g/l (= 1) et 30 g/l (= 2) sur des explantats de carotte.

Fig. 2. — Fragment de topinambour cultivé sur MB sans AIA. Cellules parenchymateuses (1) : aucune division.

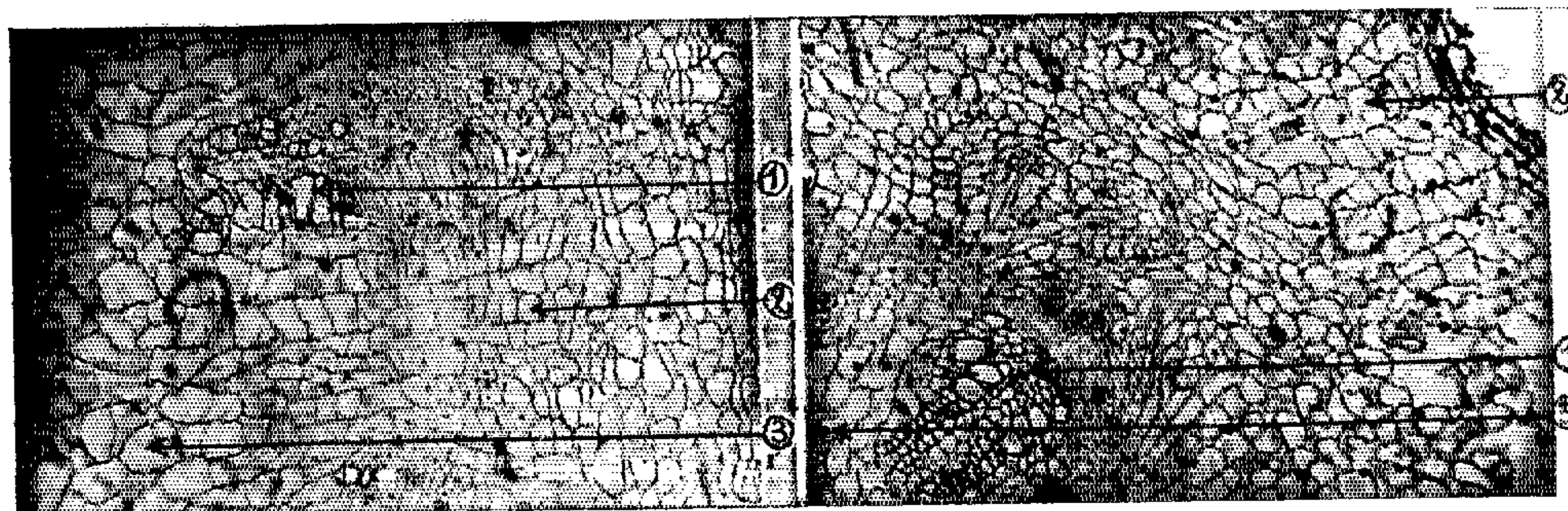


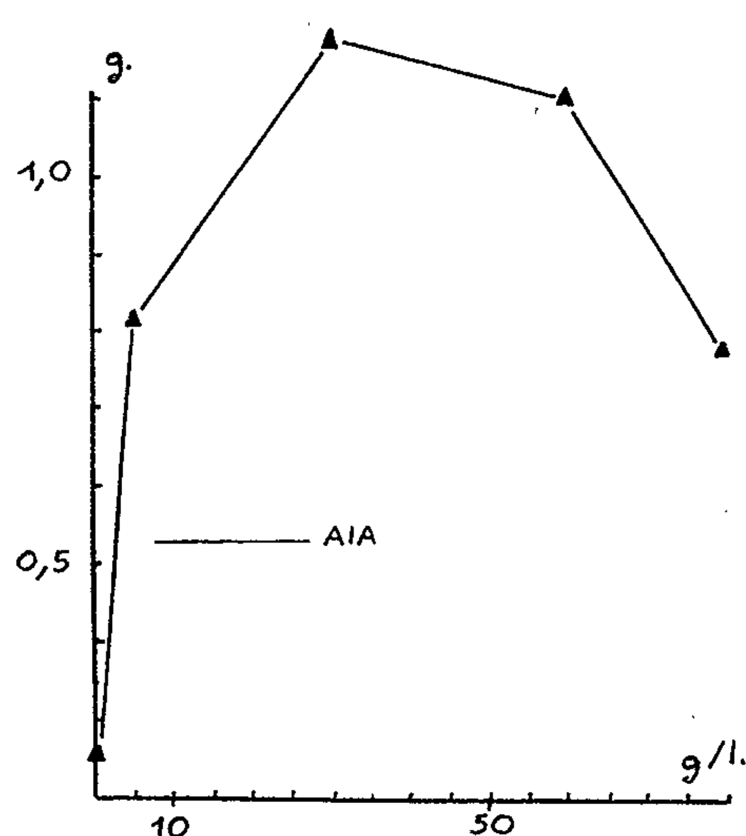
Fig. 3. Fig. 4.

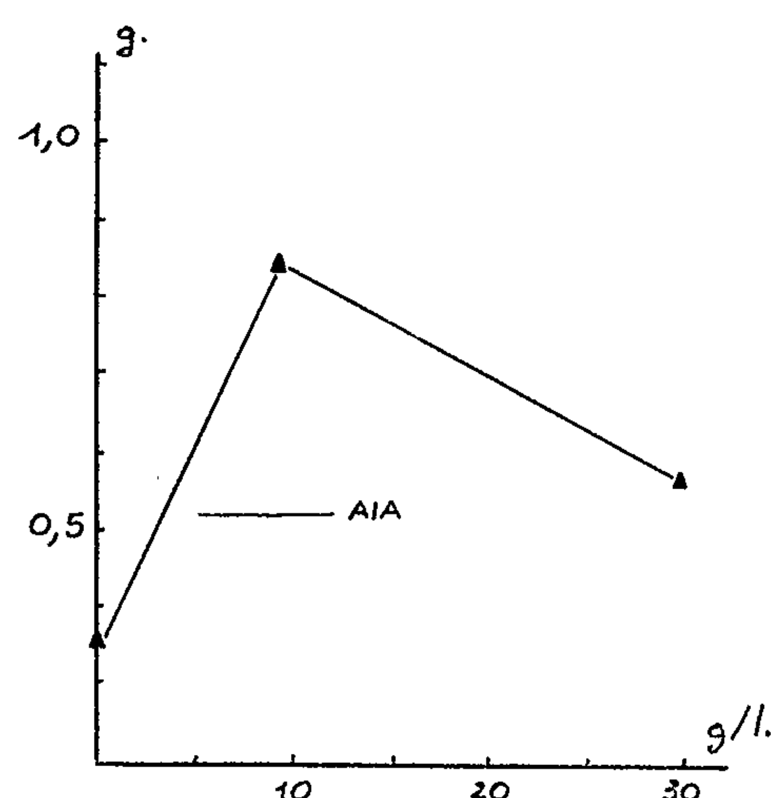
Fig. 3. — Fragment de topinambour cultivé sur MB + AIA. 10^{-7} g/ml. Nouveaux faisceaux libéroligneux (1), parenchyme néoformé (2), parenchyme primitif (3).

Fig. 4. — Fragment de topinambour cultivé sur MB + Fl. à 30 g/l. Faisceaux libéroligneux néoformés (1), îlots de bois et liber (2), parenchyme primitif (3).

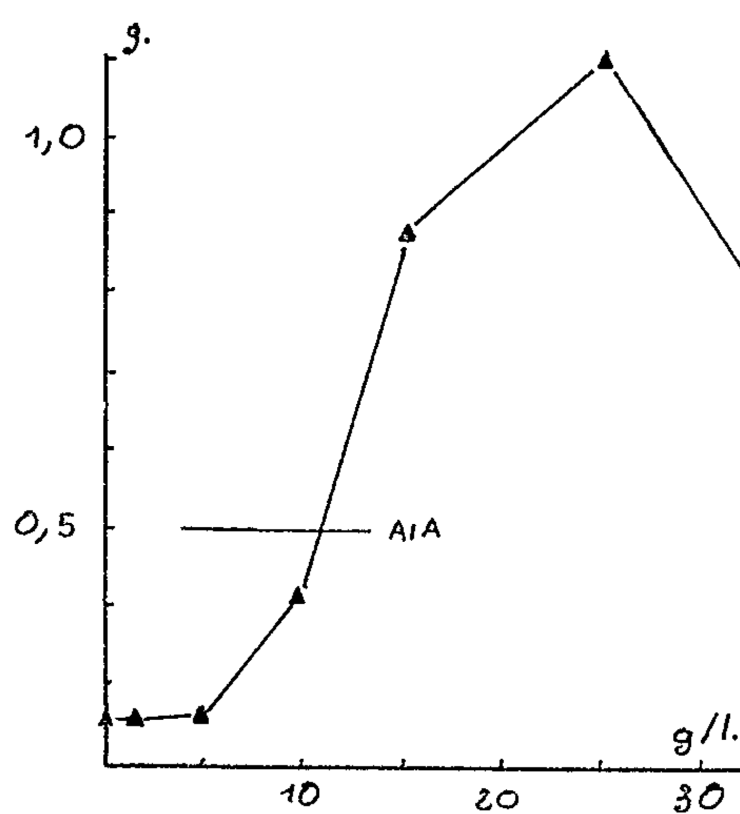
à rechercher l'existence de tels facteurs dans quelques produits commerciaux préparés, par les Établissements Sunkist ([6]), à partir d'écorces d'orange et de citron : Le « Glucoflavonate de calcium » (Calcium flavonate glycoside lemon orange) et les « Bioflavonoïdes » (Lemon bioflavonoïd complex).

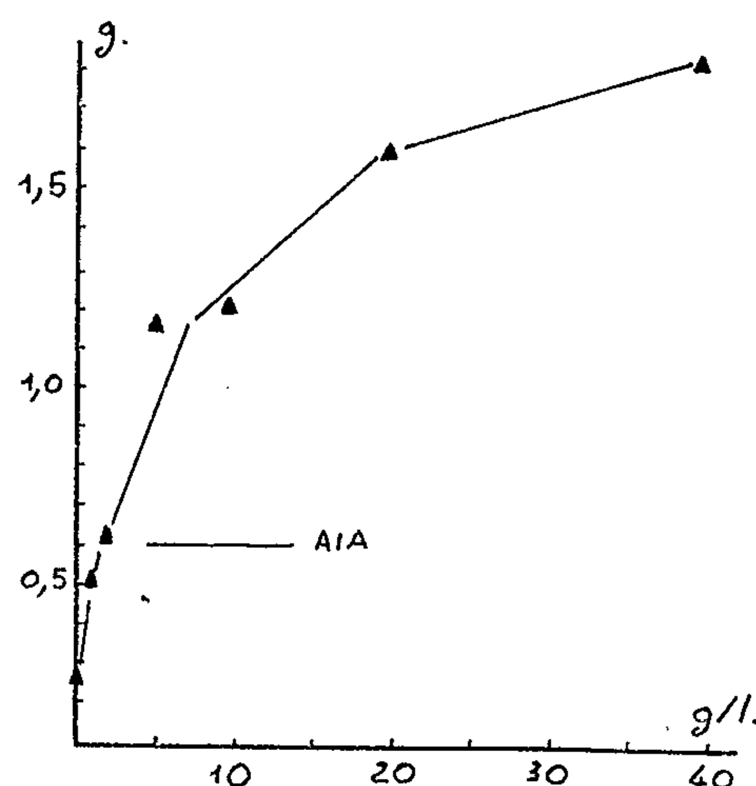
Ce sont des poudres brun clair, hygroscopiques. Les bioflavonoïdes sont totalement solubles dans l'eau. Le glucoflavonate de calcium est





Graphique 1. — Action du Fl. sur le parenchyme vasculaire de topinambour.
Graphique 2. — Action du Fl. sur le parenchyme cortical de carotte.





Graphique 3. — Action de la partie soluble du Fl. sur les explantats de topinambour.
Graphique 4. — Action des Bf. sur la croissance d'explantats de topinambour.

Graphiques 1 à 4.
En abscisses : concentrations étudiées;
En ordonnées : poids final (en g) des explantats.

partiellement soluble. La solution aqueuse, jaune orangée, a un pH de 5,0 à 18° à la concentration de 30 g/l. Le précipité blanchâtre, de nature surtout organique est soluble dans une solution de potasse.

Mode opératoire. — Le mode opératoire adopté est le même que dans les Notes précédentes [([2]) à ([5])]. Chaque expérience comporte plusieurs séries de 12 tubes à milieu de base (M. B : sels minéraux de la solution de Knop au demi, oligoéléments de Heller, agar 8 g ‰, glucose 30 g ‰) contenant le glucoflavonate de calcium (Fl) ou les bioflavonoïdes (Bf) à diverses concentrations, et deux séries de témoins, l'une à MB seul, l'autre additionnée d'acide 3-indolylacétique (AIA) à 10^{-7} g/ml. Elle dure 4 à 8 semaines. Pendant ce temps, les cultures sont exposées à la lumière diffuse et à la température du laboratoire. Les milieux de culture sont ajustés avant cuisson à pH 5,9. Les explantats de topinambour ou de carotte sont des cylindres de 15 mm de longueur et de 4 ou 5 mm de diamètre. Ce calibrage permet d'obtenir des variations de poids inférieures à 8 %.

Résultats. — 1. *Action du glucoflavonate de calcium.* — A. *Cette substance contient un ou plusieurs facteurs de croissance :* A aucune des concentrations adoptées, elle n'est totalement soluble. Le dépôt blanchâtre qui apparaît dans les tubes de culture à la fin de la stérilisation est mis en suspension par agitation avant que le milieu ne soit entièrement solidifié. L'étude des résultats expérimentaux (graphiques 1 et 2) permet les constatations suivantes :

a. Cette substance provoque la croissance des fragments de topinambour et de carotte (*fig.* 1) mis en culture : tumeurs blanchâtres, compactes, localisées, chez le topinambour, à la partie émergée pour les faibles concentrations (2-5 g/l) et envahissant la totalité de l'explantat aux concentrations élevées (60-80 g/l); l'activité optimale se situe entre 15 et 30 g/l de milieu; l'activité décroît aux concentrations plus élevées (60-80 g/l);

b. Les préparations microscopiques, après coloration suivant la technique préconisée par R. J. Gautheret ([1]) montrent l'effet mitotique du produit : il y a dédifférenciation, multiplication et différenciation cellulaires, production de nouveaux parenchymes et de faisceaux libéro-ligneux, le plus souvent en disposition normale (*fig.* 2, 3 et 4);

c. Le tableau ci-dessous montre qu'à des concentrations comparables (ici 12 g/l) le facteur de croissance est localisé dans la fraction soluble dans l'eau, le précipité étant très peu actif.

Composition du milieu de culture.	Poids moyen (en g) en fin d'expérience.	Coefficient de croissance par rapport au témoin sans AIA.
MB seul	0,245	1
MB + fraction soluble du Fl	1,134	4,62
MB + fraction insoluble du Fl	0,378	1,54

B. *La chaleur diminue l'activité du glucoflavonate de calcium :*

Le tableau ci-dessous montre que la stérilisation par autoclavage à 110° pendant 20 mm détruit partiellement le facteur actif :

Composition du milieu de culture.	Poids moyen (en g) en fin d'expérience.	Coefficient de croissance par rapport au témoin sans AIA.
MB seul	0,213	1
MB + fraction soluble (12 g/l) autoclavée 110, 20 mn	0,415	1,94
MB + fraction soluble (12 g/l) stérilisée sur filtre « Seitz »	0,986	4,62

2. *Action des bioflavoonïdes.* — Ces substances sont destinées à remplacer le glucoflavonate de calcium. Expérimentées dans les mêmes conditions que celui-ci, elles provoquent une croissance des explantats de topinambour beaucoup plus intense. Après 8 semaines de culture, le poids de certains explantats peut être 10 fois supérieur à celui des témoins ayant poussé sur un MB sans AIA (graphique 4). Il y a à la fois allongement et augmentation du diamètre des fragments. Ces résultats, obtenus à partir de l'étude de 700 tubes de culture permettent de conclure que les solutions aqueuses des produits expérimentés contiennent des substances à forte activité mitotique.

(*) Séance du 24 août 1964.

(1) R. J. Gautheret, *Rev. Gen. Bot.*, 60, 1953, p. 129.

(2) R. Garestier et J. C. Chénieux, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1376.

(3) R. Garestier, D. Pasty et M. H. Louvet, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1148.

(4) R. Garestier, J. C. Chénieux et D. Pasty, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1477.

(5) R. Garestier, D. Pasty et J. Provansal, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1482.

(6) Substances fournies par M. Quarré, Paris et Sunkist Growers, U. S. A.

(Laboratoire de Biologie cellulaire et végétale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nature des lignines synthétisées dans les tissus végétaux cultivés* in vitro. *Étude par spectrographie dans l'infrarouge.* Note (*) de MM. **Fernand Barnoud**, **Takayoshi Higuchi** et **Jean-Paul Joseleau**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'étude de l'absorption dans l'infrarouge des lignines M, W, L des tissus de *Sequoia sempervirens*, *Syringa vulgaris* et *Rosa wichuraiana* cultivés *in vitro*, révèle dans ces substances tous les caractères propres aux lignines.

Les lignines synthétisées dans ces trois souches ne sont pas identiques mais présentent de nombreux caractères communs qui les rapprochent du type général des lignines des Gymnospermes.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions mis en évidence quelques aspects de la structure des lignines présentes dans les substances membranaires de plusieurs souches de tissus végétaux cultivés *in vitro*. Ces travaux ont été continués par des études spectrographiques dans l'infrarouge sur les lignines synthétisées dans trois de ces souches et extraites à froid par la méthode de Björkman ([2]).

Préparation des lignines (Lignines M, W, L). — Après broyage et traitement au soxhlet par l'éthanol-benzène (1 : 2) pendant 24 h, les tissus complètement déshydratés sont soumis à un ultrabroyage dans du toluène anhydre pendant 48 h (broyeur vibrant à billes « Vibratom »).

La solubilisation de la lignine s'effectue à froid par le mélange dioxanne-eau (9 : 1) pendant 4 à 5 jours. Après concentration de cette solution, la lignine est solubilisée par l'acide acétique à 90 %, centrifugée, précipitée dans l'eau, séparée par centrifugation et séchée. Elle est alors reprise par une solution de dichloro-1.2-éthane-éthanol absolu (2 : 1) centrifugée, puis précipitée dans l'éther. Après lavages à l'éther, la lignine est séchée sous vide phosphorique.

Les lignines de référence ont été préparées par la même méthode à partir du bois normal des espèces végétales correspondantes.

Les spectres infrarouges ont été obtenus à partir de pastilles de KBr. (0,8 mg de lignine, 200 mg de KBr). En outre par la méthode des spectres différentiels en double faisceau opposant des préparations identiques des lignines de bois et de colonies tissulaires, nous avons pu établir encore plus nettement, les particularités structurales des lignines étudiées.

Résultats. — Les spectres infrarouges des lignines extraites des colonies tissulaires de *Sequoia sempervirens* (souche A. I. A.), *Syringa vulgaris* et *Rosa wichuraiana* montrent toutes les bandes d'absorption caractéristiques des lignines (*fig.* 1 et 2).

Il est cependant possible d'observer des différences notables entre les spectres des diverses lignines. Elles sont présentées ci-dessous :

a. A 1720 cm^{-1} (structures libres cétoniques et groupements C=O en β du cycle) et 1660 cm^{-1} (groupements C=O cétoniques conjugués

en α du noyau benzénique), on constate que les absorptions sont plus fortes pour les lignines de colonies tissulaires que pour celles des bois.

b. Au niveau des deux bandes à 1600 et 1500 cm⁻¹ dues aux vibrations des liaisons C=C du noyau benzénique et qui caractérisent des structures aromatiques, l'intensité de la bande à 1500 cm⁻¹ est toujours plus forte que celle de la bande à 1600 cm⁻¹. Cette différence est surtout marquée

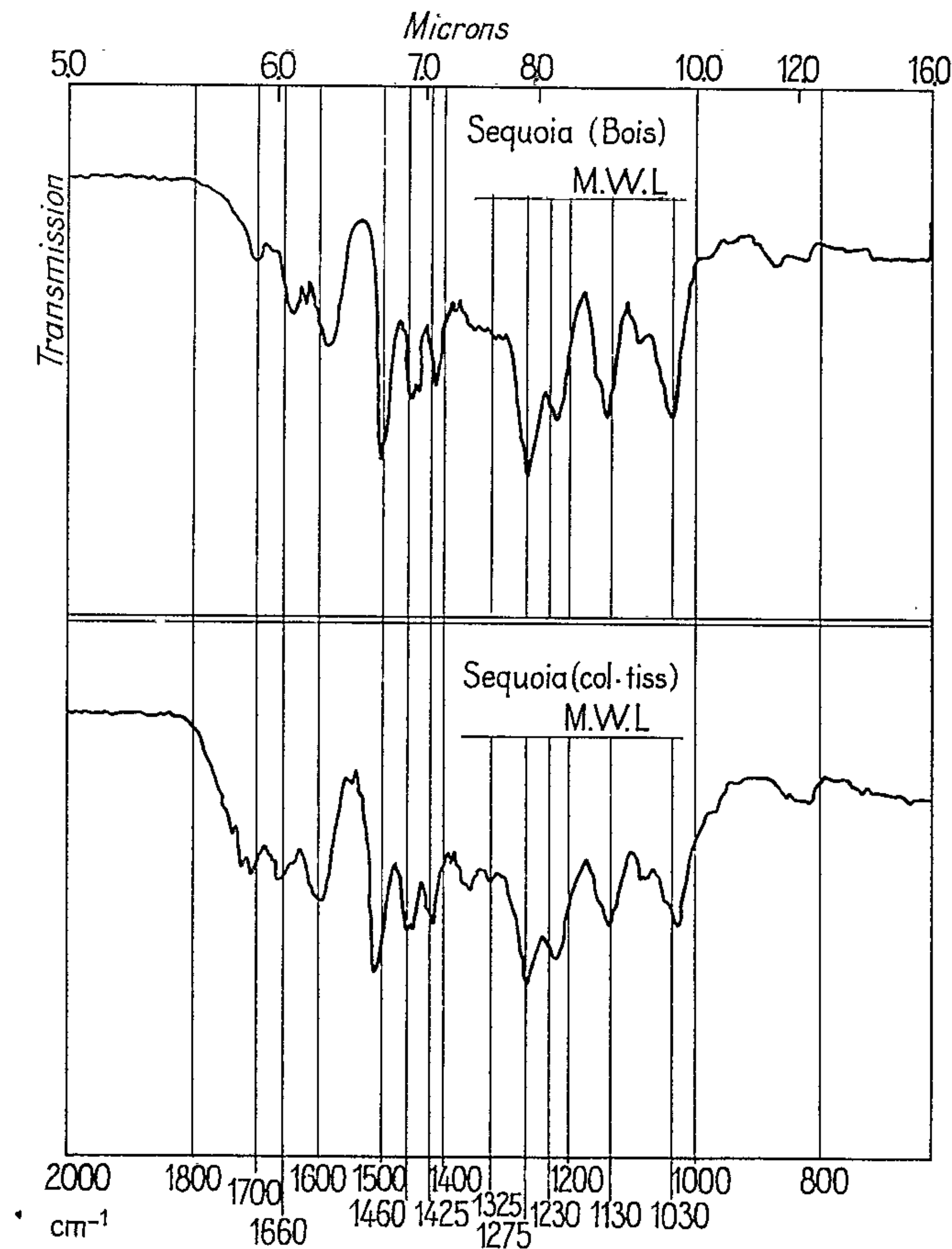


Fig. 1.

dans le cas de la lignine de *Sequoia* (bois et colonies tissulaires) ainsi que dans la lignine de colonies tissulaires de *Rosa*, mais elle est également importante pour celle de *Syringa*.

c. L'intensité des bandes à 1460 cm⁻¹ (bande attribuée à diverses liaisons C—H aliphatiques) et 1500 cm⁻¹ varie de la façon suivante pour les diverses lignines étudiées :

Sequoia.	Bois	1500 cm⁻¹ > 1460 cm⁻¹
	Colonies tissulaires	1500 » > 1460 »
Syringa et Rosa.	Bois	1500 » < 1460 »
	Colonies tissulaires	1500 » > 1460 »

Dans le cas de la lignine des Gymnospermes, on constate toujours un dédoublement de la bande des CH à 1462 et 1452 cm^{-1}. Chez les Dicotylédones, on observe une seule bande à 1460 cm^{-1}. Un dédoublement est visible sur le spectre des lignines de *Rosa* et *Syringa* (colonies tissulaires).

d. A 1425 cm^{-1} (vibrations de déformation symétrique de la liaison C—H dans les groupements OCH_3) l'intensité de la bande est beaucoup plus

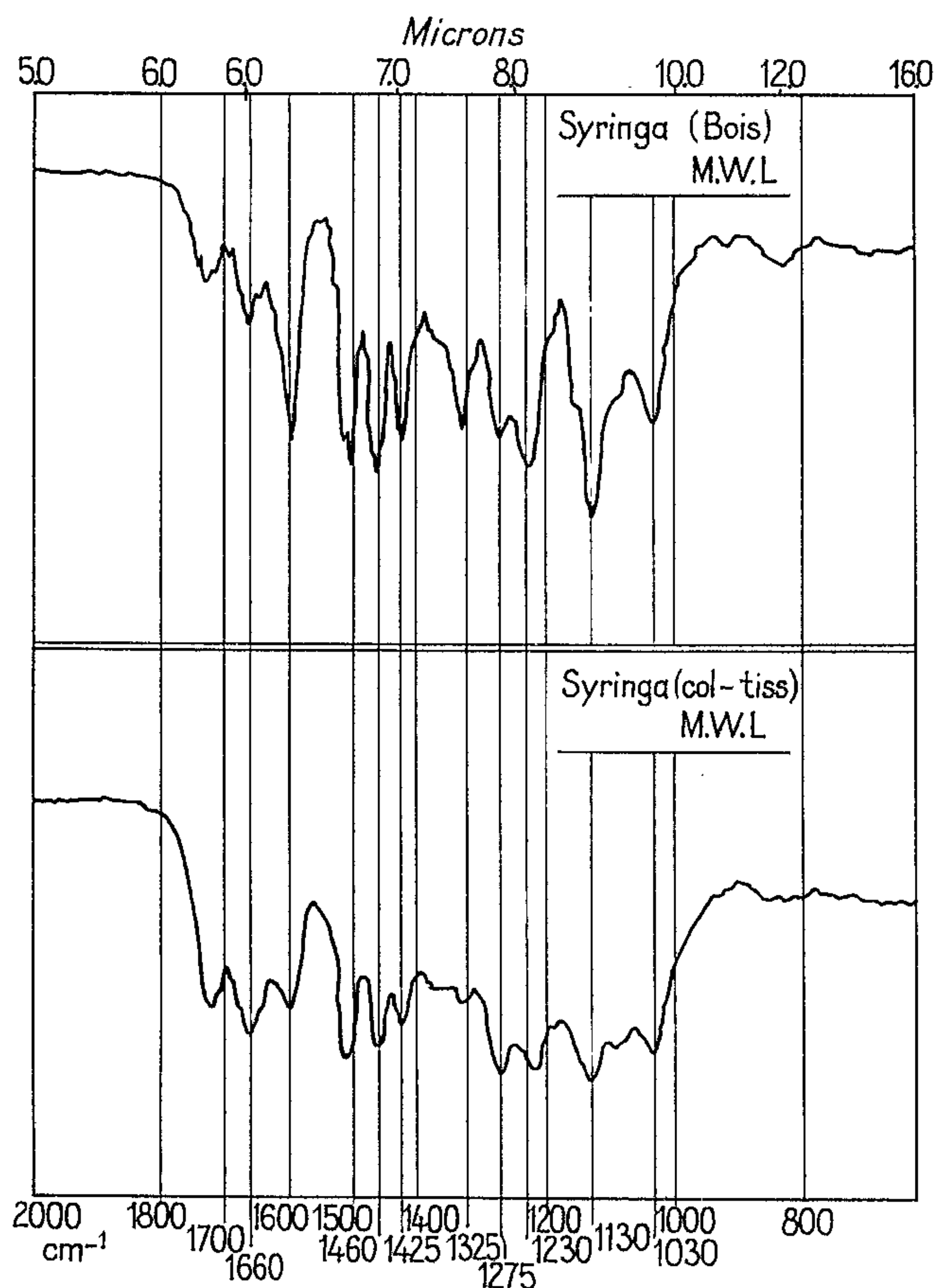


Fig. 2.

faible dans les lignines de colonies tissulaires de *Rosa* et *Syringa* que dans celles des bois correspondants. Son profil rappelle celui de la bande observée dans les lignines de *Sequoia* (bois et colonies tissulaires).

e. Dans la région très complexe comprise entre 1400 et 950 cm^{-1} correspondant aux groupes saturés contenant de l'oxygène et où il n'est pas possible de donner aux bandes une attribution précise, nous pouvons remarquer des différences dans l'intensité relative des différentes bandes :

— à 1325 cm^{-1}, la bande caractéristique des lignines des Feuillus apparaît nettement pour les lignines des colonies tissulaires de *Syringa*, mais elle est absente pour celles de *Rosa*, alors que dans les lignines de bois de ces deux espèces, cette bande est très forte;

— à 1275 cm^{-1} (groupements éthers aryl-alkyles) et à 1220 cm^{-1} (bande attribuable aux vibrations de valence asymétrique de la liaison C—O dans les groupements phénoliques) on relève les analogies et les différences suivantes :

Sequoia.	Bois....................	1275 cm^{-1} > 1220 cm^{-1}
	Colonies tissulaires......	1275 » > 1220 »
Syringa et Rosa.	Bois..................	1275 » < 1220 »
	Colonies tissulaires.....	1275 » > 1220 »

De même il existe des différences d'intensité relative entre les bandes à 1140 et 1030 cm^{-1} attribuables soit à des groupements alcooliques soit à des groupements éther di-alkyles.

Sequoia.	Bois..................	1140 cm^{-1} < 1030 cm^{-1}
	Colonies tissulaires.....	1140 » = 1030 »
Rosa et Syringa.	Bois..................	1140 » > 1030 »
	Colonies tissulaires.....	1140 » $\geqq$ 1030 »

Les bandes à 860 et 825 cm^{-1} caractéristiques de la lignine des Gymnospermes et bien visibles dans le spectre de lignine de bois de *Sequoia* n'apparaissent que faiblement dans les lignines des colonies tissulaires des trois espèces étudiées.

La large bande à 845-835 cm^{-1}, caractéristique de la lignine des Dicotylédones est absente dans les spectres de lignines de colonies tissulaires de *Rosa* et *Syringa*.

Conclusion. — L'ensemble de ces diverses données nous a permis d'établir :

1° que les lignines des trois souches étudiées présentent très nettement la structure aromatique et les principaux groupements fonctionnels caractéristiques;

2° qu'il existe une grande analogie de structure entre la lignine de colonies tissulaires de *Sequoia* et celle du bois de la même espèce;

3° que la même analogie n'existe pas dans le cas des lignines des tissus de *Syringa* et de *Rosa*. En effet, elles présentent plusieurs caractères propres aux lignines de Gymnospermes. Ces résultats confirment d'ailleurs ceux précédemment établis par l'étude des produits de dégradation de ces lignines (1) qui avait fait apparaître leur nature gaïacylique.

Nous proposons d'étendre ces investigations à d'autres souches de tissus végétaux entretenues d'une manière illimitée.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) F. Barnoud, T. Higuchi, J. P. Joseleau et A. Mollard, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3589.

(2) A. Björkman, *Svensk papperst.*, 7, 1957, p. 243-251.

(*Laboratoire de Biosynthèse de la Cellulose de la Faculté des Sciences, 44, av. Félix-Viallet, Grenoble.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Incorporation des atomes de carbone de la proline dans la molécule de chlorophylle chez* Chlorella pyrenoidosa. Note (*) de MM. **Henri Duranton** et **Rodolphe Schantz**, transmise par M. Roger Gautheret.

Par l'intermédiaire du cycle de Krebs, les atomes de carbone de la molécule de proline participent à la biosynthèse de la chlorophylle chez *Chlorella pyrenoidosa*. La connaissance de ces réactions biochimiques doit permettre de comprendre les phénomènes de la chlorose évoqués dans cette Note.

Des travaux antérieurs à cette Note ont montré que la proline est un précurseur de la chlorophylle chez le Topinambour ([1]). L'intégration des atomes de carbone de cet aminoacide dans ce pigment pouvait être envisagée par deux voies biochimiques différentes, l'une classique, c'est-à-dire suivant le cycle proposé par Shemin et coll. ([2]), l'autre non classique, possible grâce à l'analogie structurale existant entre la proline et le noyau pyrrolique. Choisir entre ces deux possibilités a été le but que nous nous sommes proposés.

Pour des raisons d'ordre expérimental nous avons choisi comme matériel d'étude une algue unicellulaire : *Chlorella pyrenoidosa*.

Nous avons imaginé de réaliser des expériences mettant en compétition pour la synthèse de la chlorophylle différents produits marqués au carbone 14 en nous basant sur les considérations suivantes : une chaîne biosynthétique se subdivise en différentes étapes correspondant chacune à une transformation catalysée par une enzyme. Le substrat intermédiaire le plus éloigné du produit élaboré final aura un chemin plus long à parcourir, pour lui donner naissance, qu'un intermédiaire moins éloigné. L'incorporation de ses atomes dans le produit final sera donc plus lente.

Nous avons comparé les vitesses d'incorporation dans la chlorophylle, des atomes de carbone des composés suivants : proline ^{14}C, acide glutamique ^{14}C, acide succinique ^{14}C et acide δ-aminolévulinique ^{14}C.

Pour effectuer ces expériences nous avons choisi le protocole expérimental suivant : les algues sont cultivées sur un milieu hétérogène permettant une croissance rapide, selon Guehler et Dodson ([3]), dans des fioles à toxine de 2 l. Ces fioles sont placées dans une salle à 25° et sous un éclairement continu de 10 000 lx sur un appareil à agitation horizontale. Dans nos conditions expérimentales la phase exponentielle de croissance des algues survient au bout de 100 h de culture.

Arrivées à ce stade, les algues sont récoltées en vue de l'expérimentation et lavées dans un milieu Knop modifié, préconisé par Moyse ([4]). Après plusieurs lavages, les Chlorelles sont mises en suspension dans 20 ml de ce milieu auquel on additionne la molécule marquée au ^{14}C. Après 2 ou 4 h d'incubation, la suspension de Chlorelles est centrifugée puis broyée au

mortier dans un tampon phosphate 0,05 M à pH 8 en présence de sable de Fontainebleau. Le broyat est centrifugé à 20 000 g pendant 25 mn; le culot de centrifugation est repris plusieurs fois à l'acétone à 80 % afin d'en extraire les pigments. Ceux-ci sont transférés dans l'éther de pétrole par décantation. La phase éthérée est ensuite lavée à l'eau pour éliminer l'acétone et déposée au sommet d'une colonne de poudre de cellulose de 20 cm de hauteur et de 1 cm de diamètre. Les pigments sont élués sélectivement par des solutions d'éther de pétrole renfermant des pourcentages croissants d'acétone. La pureté de la « chlorophylle *a* » obtenue en solution dans l'éther distillé est vérifiée par le spectre d'absorption tracé à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Beckman DK. La concentration des solutions de pigment est déterminée selon les formules de Comar et Zscheile [5]. Une partie aliquote de ces solutions est déposée sur des coupelles de comptage et leur activité déterminée à l'aide d'un compteur Geiger type Nuclear Chicago.

Afin de préciser le taux d'absorption du composé radioactif mis au contact des Chlorelles, on prélève, au début et à la fin de l'expérience, 1 ml de la suspension d'algues. Après élimination des Chlorelles par centrifugation, une fraction du milieu de culture est disposée sur des coupelles de comptage et son activité évaluée.

Dans une première expérience nous avons préparé quatre lots d'algues et nous avons fourni à ces lots pendant 4 h : au premier de la proline ^{14}C, au second de l'acide glutamique ^{14}C, au troisième de l'acide succinique ^{14}C et au dernier de l'acide δ-aminolévulinique ^{14}C (16 μmoles de chaque composé correspondant à une activité de 50 μCi). En tenant compte pour chaque lot de la quantité de composé radioactif présent au sein des cellules, nous avons obtenu les activités spécifiques suivantes pour la « chlorophylle *a* ».

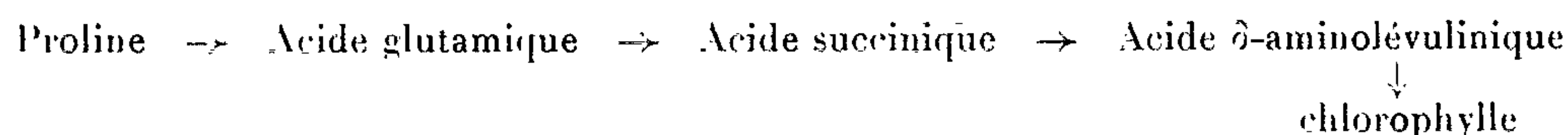
	Substrats.			
	Proline.	Acide glutamique.	Acide succinique.	Acide δ-aminolévulinique.
Activités spécifiques (imp/mn/μg)......	32	76	119	348

Ces expériences ont été répétées de nombreuses fois sans que leurs résultats soient contradictoires.

La même expérience a été refaite, pendant 2 h et nous a donné les résultats suivants :

	Substrats.			
	Proline.	Acide. glutamique.	Acide. succinique.	Acide δ-aminolévulinique.
Activités spécifiques (imp/mn/μg)......	30	63	145	334

D'après ces expériences de compétition, il paraît fort probable que l'incorporation des atomes de carbone de la proline dans la chlorophylle s'effectue selon le schéma suivant :



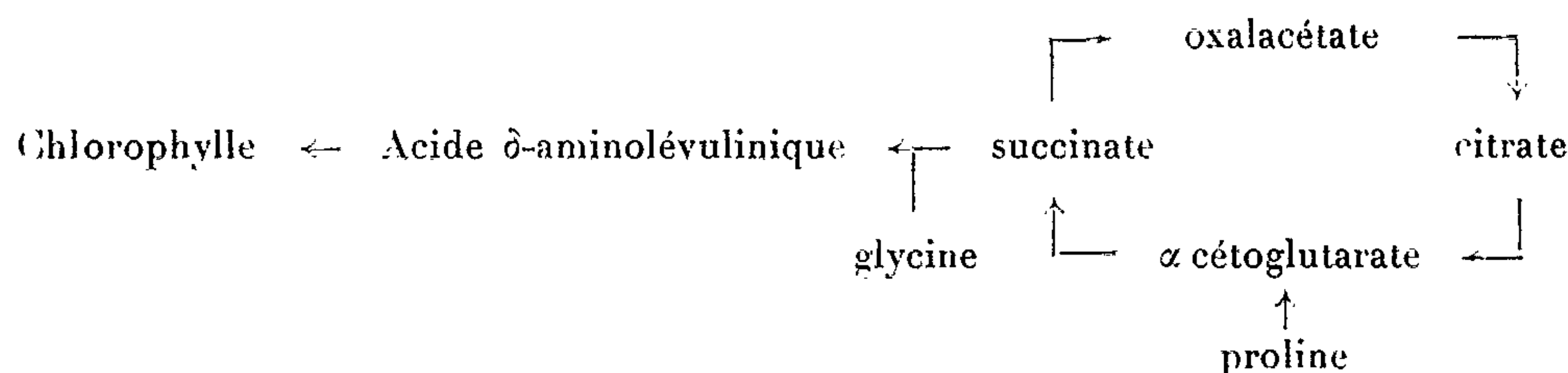
Dans cette hypothèse la proline subit une ouverture du cycle, puis une oxydation qui la transforme en acide glutamique, lequel est désaminé oxydativement en α-cétoglutarate, acide participant au cycle de Krebs et donnant naissance à l'acide succinique. Ce dernier, en se condensant avec la glycine, forme de l'acide δ-aminolévulinique.

Pour démontrer que la chaîne de réactions biochimiques permettant l'incorporation des atomes de carbone de la proline dans la molécule de chlorophylle passe par le cycle de Krebs nous avons réalisé des expériences de blocage de ce cycle par l'acide malonique. Dans ces conditions le marquage de la chlorophylle par les atomes radioactifs de la proline doit cesser. Au cours de ces expériences nous avons préparé deux fractions identiques d'algues. A la première nous avons ajouté de la proline ^{14}C (16 μmoles ayant une activité de 50 μCi), à la seconde la même quantité de proline mais en présence de malonate à la concentration de 0,015 M. L'activité de la « chlorophylle *a* » extraite de ces fractions a été de 105 imp/mn/μg pour la première fraction et 21 imp/mn/μg pour la deuxième fraction.

La présence du malonate, en bloquant le cycle de Krebs, a diminué l'incorporation des carbones de la proline dans la chlorophylle de 80 %. Cette diminution n'est pas due à un arrêt métabolique des algues. En effet, pendant l'expérience précédente, nous avons suivi la consommation d'oxygène par notre matériel végétal au respiromètre de Warburg. Malgré le blocage du cycle de Krebs par le malonate le taux de la respiration est maintenu à 50 %. Cette respiration résiduelle s'explique, vraisemblablement, par la dégradation du glucose par la voie des phosphopentoses et non plus par celle du cycle tricarboxylique.

Il est donc évident que le cycle de Krebs est impliqué dans l'incorporation des atomes de carbone de la proline dans la molécule de chlorophylle.

A la suite de ces expériences, nous pouvons résumer les résultats obtenus par le schéma suivant :



....

L'utilisation de la proline pour la synthèse de la « chlorophylle *a* » chez *Chlorella pyrenoidosa* ou chez le Topinambour peut être rapprochée des observations suivantes :

— certaines maladies à virus (jaunisse de la Betterave, enroulement de la Pomme de terre) provoquent une chlorose des feuilles et une accumulation de proline (6);

— des mutations entraînent une panachure des feuilles. Elles s'accompagnent d'une augmentation du taux d'arginine libre dans les parties dépourvues de chlorophylle de ces feuilles. Or l'arginine peut donner naissance à la proline chez les végétaux [(1), (7)];

— enfin de très nombreuses maladies de carence chez les plantes provoquent une chlorose et une accumulation d'arginine libre dans le tissu foliaire (8).

Une étude identique à celle présentée dans cette Note, appliquée aux plantes chlorotiques citées précédemment, devrait nous permettre la compréhension du mécanisme de la chlorose.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) DURANTON et MAILLE, *Ann. Physiol. végét.*, 4, 1962, p. 271-284.
(2) SHEMIN et RUSSEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4873-4874.
(3) GUEHLER et DODSON, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 48, 1962, p. 377-379.
(4) MOYSE, *La Nature*, 42, 1955, p. 3238.
(5) COMAR et ZSCHEILE, *Plant Physiol.*, 16, 1941, p. 652-653.
(6) MARTIN et PERDRIZET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2756.
(7) EULER et BURSTROM, *Z. Physiol. Chem.*, 215, 1933, p. 47-50.
(8) HOLLEY et CAIN, *Science*, 121, 1955, p. 172-173.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut de Botanique de la Faculté des Sciences de Strasbourg, Applications biologiques du Centre Nucléaire de Strasbourg.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de quelques modifications cytologiques et métaboliques des filets staminaux des Graminées au cours de l'anthèse.* Note (*) de M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Roger Gautheret.

Au cours de l'élongation des filets staminaux, on observe des modifications cytologiques (amincissement des membranes longitudinales des cellules épidermiques) et physiologiques (augmentation de la teneur en glucides solubles et de l'intensité respiratoire).

L'allongement des filets staminaux, caractéristique de la floraison des Graminées, présente plusieurs particularités, notamment sa rapidité, son déclenchement brutal et l'autonomie de son accomplissement qui s'effectue aussi bien dans l'eau, le filet étant isolé de la fleur, qu'en place sur la plante. Cet allongement est dû à une élongation cellulaire sans aucune division. Seules les cellules des assises superficielles s'allongent activement, de 400 à 500 % de leur longueur initiale, leur largeur n'étant pas sensiblement modifiée. Les cellules des tissus internes sont le plus souvent déchirées et constituent en fin d'élongation des îlots dispersés à l'intérieur du filet [(1) à (4)].

L'étude des variations de la biréfringence des membranes lors de l'allongement a permis à Frey-Wyssling (5) de constater que les parois cellulaires épidermiques devaient subir les effets d'un étirement. Ceci diffère de ce qu'on peut observer au cours de la croissance d'autres organes (allongement des racines, des coléoptiles, etc.), où les membranes des cellules en cours de grandissement s'accroissent par l'adjonction de nouvelles fibrilles de cellulose et ne présentent pas de modifications de leurs propriétés optiques, ni de diminution d'épaisseur.

L'observation des membranes au microscope optique n'a pu permettre à Frey-Wyssling de décider si l'étirement constaté correspondait ou non à un amincissement. Par contre, l'observation au microscope électronique de coupes de filets de *Pennisetum typhoideum* L. Rich. nous a permis de démontrer la réalité de l'amincissement des membranes des cellules épidermiques, au cours de l'allongement. Le tableau I montre que les membranes étirées (membranes longitudinales) s'amincissent jusqu'à présenter en fin d'allongement le quart seulement de leur épaisseur primitive, tandis que les membranes non étirées (membranes transversales) conservent, à la fin de l'élongation, la même épaisseur qu'au début.

Le phénomène actif de ce grandissement cellulaire paraît être un effet de turgescence dû à une augmentation du pouvoir osmotique cellulaire que nous avons cherché à évaluer. Cette valeur n'a pu être déterminée avec précision : les cellules, avant l'anthèse, ont en effet des dimensions réduites et le cytoplasme très dense empêche la détermination du seuil de plasmolyse. Par ailleurs, les faibles dimensions des filets rendent difficiles

TABLEAU I.

Épaisseur (en μ) des membranes squelettiques.

	Mb externe + cuticule.	Mb mitoyenne entre cellules épidermiques et sous-épidermiques.	Mb transversale entre deux cellules épidermiques.
Avant élongation	1	0,05	0,2
Après élongation	0,25-0,3	0,08-0,1	0,2

l'emploi des méthodes cryométriques. Pour cette raison, nous avons cherché à déterminer la teneur en glucides solubles des filets, récoltés en trois séries :

I. Avant le début de l'allongement (filets « jeunes »);

II. Au début de l'allongement (filets « mûrs »);

III. En fin d'allongement (15 à 30 mn après le stade II).

Les expériences ont été effectuées sur des filets staminaux de *Zea mays* L. et d'*Alopecurus agrestis* L. Les sucres sont dosés suivant la méthode colorimétrique de Dimler et coll. ([6]) utilisant l'anthrone comme agent chromogène. Chaque essai a été réalisé par extraction dans l'alcool à 75° bouillant de 50 mg environ de filets frais (1 000 filets) prélevés sur la plante, avant (stade I), au début (stade II) et à la fin de l'anthèse (stade III), dans des conditions de température définies. L'extrait, ajusté à un volume déterminé, est chromatographié sur papier Whatman n° 1 dans le solvant acétone 50-butanol 40-eau 10 (Barnoud) ([7]). La position de chaque sucre est repérée sur des chromatogrammes témoins, révélés par pulvérisation d'une solution de chlorhydrate de *p*-anisidine dans le butanol. Après son élution, chaque sucre est dosé colorimétriquement par comparaison avec des solutions renfermant ce même sucre à des concentrations connues. Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Teneur en sucres exprimés en microgrammes pour 1 000 filets.

	Maïs.			Vulpin.		
	Stade I. L = 2 mm.	Stade II. L = 4 mm.	Stade III. L = 9,5 mm.	Stade I. L = 1,5 mm.	Stade II. L = 2,1 mm.	Stade III. L = 7,6 mm.
Saccharose	1 400	860	614	535	220	335
Glucose	101	1 500	1 705	180	645	1 025
Fructose	163	1 620	1 970	225	563	1 120
Quantité totale de sucres en équivalent de glucose	992	3 567	3 994	683	1 322	2 320

On remarque immédiatement :

1° La diminution de la teneur en saccharose entre les stades I, II et III;

2° L'augmentation concomitante des teneurs en glucose et en fructose;

3° L'augmentation importante de la teneur totale en glucides solubles, exprimée en glucose, entre les stades I et II.

Cette augmentation dépasse de beaucoup celle qui correspondrait à la seule décomposition du saccharose. Les hexoses présents pourraient provenir de la transformation de glucides de masse moléculaire élevée ou plutôt de la pénétration entre les stades I et II d'un « contingent de maturation » coïncidant avec le passage (indécelable morphologiquement) de l'état jeune (où le filet isolé n'est pas encore apte à un allongement normal) à l'état débutant (où le filet est capable de s'allonger en présence d'eau pure).

De plus, l'augmentation de la teneur en sucres entre les stades I et III qui est approximativement proportionnelle à l'augmentation de la longueur des cellules, semble indiquer, si l'on remarque que l'élongation est un phénomène linéaire (à une seule dimension), un pouvoir osmotique à peu près égal, à ces deux stades.

Au stade II, au contraire, alors que les cellules sont encore courtes, la teneur en sucres a augmenté de façon importante, traduisant un pouvoir osmotique plus élevé : la pression correspondant à cette augmentation de pouvoir osmotique, pourrait rendre compte de l'étirement des membranes.

Enfin, le phénomène est lié à l'activité respiratoire cellulaire. Lors de l'allongement, l'intensité respiratoire (I. R.) des filets devient très élevée (tableau III).

Tableau III.

Intensité respiratoire, exprimée en microlitres d'oxygène consommé par heure et par milligramme de filets frais de Pennisetum typhoideum.

	Filets « jeunes ».		Filets « mûrs ».
Milieu	Tampon phosphate pH 6,8.	Tampon phosphate + glucose 2 %.	Tampon phosphate, pH 6,8.
I. R.	0,89	1,26	2,97

L'apparition d'hexoses en quantité considérable, ne suffit pas à expliquer cette augmentation, puisque des filets, prélevés quelques jours avant l'anthèse et mis en présence d'une solution glucosée, ont une I. R. nettement inférieure à celle des filets en cours d'élongation naturelle. Deux séries d'observations prouvent que la respiration est indispensable au déroulement normal de l'élongation :

1. La présence d'oxygène est nécessaire. Des filets d'*Alopecurus agrestis*, prélevés au moment de l'anthèse, sont placés en atmosphère d'azote. La vitesse de l'élongation est alors très lente ou nulle. Elle reprend sa valeur initiale lorsqu'ils sont à nouveau en présence d'air.

2. Plusieurs inhibiteurs (azoture de sodium, 2.4-dinitrophénol, fluoroacétate de sodium, etc.) agissant de manière plus ou moins spécifique sur diverses réactions du métabolisme respiratoire, réduisent ou annulent, suivant les concentrations utilisées, à la fois I. R. et l'allongement des filets. Ceci a été établi, d'une part sur des filets de *Pennisetum typhoideum* prélevés au moment de l'anthèse (stade II), d'autre part sur des filets staminaux de la même plante isolés plus jeunes (stade I) et mis en présence d'une solution glucosée renfermant de l'acide gibbérellique [8]. Ces derniers s'allongent beaucoup plus lentement que les filets mûrs, ce qui permet une meilleure pénétration des inhibiteurs, donc une étude plus précise du phénomène d'inhibition.

Cette intervention des oxydations cellulaires montre que l'élongation des filets staminaux n'est pas seulement due à une augmentation de la turgescence des cellules bien que l'étirement des membranes, non compensé par l'apposition de substances membranaires, semble lié à l'accroissement du pouvoir osmotique. L'allongement des filets est un phénomène complexe mais qui reste toutefois différent d'une croissance ordinaire.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 83, 1936, p. 658.
(2) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 87.
(3) *Rev. Gen. Bot.*, 47, 1935, p. 657.
(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 444.
(5) *Ber. Deut. Bot. Ges.*, 54, 1936, p. 445.
(6) *An. Chem.*, 24, 1952, p. 1411.
(7) *Thèse*, Grenoble, 1962.
(8) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1176.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N.,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Dormance et tubérisation* in vitro *de bourgeons de tubercules de Topinambour*. Note (*) de M. **Jean-Claude Courduroux**, présentée par M. Roger Gautheret.

Chez le Topinambour, une levée partielle de dormance permet d'obtenir la tubérisation *in vitro* de bourgeons de tubercules dormants (boulage). La netteté de la tubérisation est d'autant plus grande que cette levée de dormance est plus faible. L'acide gibbérellique perturbe le boulage, l'acide naphtalène acétique le renforce. La tubérisation est donc subordonnée à une faible vitesse de croissance du bourgeon. On note que, pour le Topinambour, la dormance des tubercules s'installe et disparaît progressivement.

Un tubercule de Topinambour récolté en novembre et replanté dans une enceinte à température voisine de 24°C donne directement de nouveaux tubercules fils sans passer par le stade plante feuillée. On dit qu'il y a boulage ([1]). Nous avons déjà montré que cette tubérisation anticipée était fonction de l'état de dormance des tubercules ([2]). La méthode des *cultures in vitro* de bourgeons isolés nous permet de proposer une interprétation du mécanisme de ce boulage et de prouver qu'un bourgeon isolé de la masse des parenchymes a un comportement identique à celui d'un tubercule entier.

Un ou plusieurs bourgeons sont prélevés stérilement ([3]) sur un tubercule et repiqués en tubes à essais sur un milieu témoin de composition suivante : 250 ml de solution de Knop, 1 ml de solution de Nitsch ([4]), 1 mg de citrate ferrique, 8 g de gélose, 40 g de saccharose, eau distillée (pyrex), q. s. p. f., 1000 ml. Les tubes renfermant le milieu sont autoclavés 20 mn à 120°C. Nous parlerons de bourgeon mais il s'agit plus exactement d'un « œil » porté par une minuscule pyramide de parenchyme. Nous choisissons ces yeux aussi semblables que possible, bien enveloppés par leur écaille axillante ne présentant donc aucun début de développement.

Les échantillons ensemencés sont maintenus à 24°C et à l'obscurité dans une étuve bactériologique.

1. Définition d'un indice de tubérisation. — *a. Définition.* — Après un laps de temps variable, ces bourgeons vont se développer en donnant (*fig.* 1) : soit des pousses étiolées à entre-nœuds longs et grêles [*pousses longues* (A)]; soit des pousses à entre-nœuds courts mais de faible diamètre [*pousses courtes* (B)]; soit des pousses à entre-nœuds courts et plus ou moins renflés (*pousses courtes tubérisées* (C)), soit enfin des pousses à entre-nœuds très réduits mais fortement tubérisés [*tubercules* (D)].

Pour mieux caractériser ces différents types morphologiques, nous les définissons par un Indice de tubérisation. On obtient cet indice I. T. en établissant le rapport l/L; l correspond au diamètre de l'entre-nœud le plus renflé, L à la longueur totale de la pousse (*fig.* 2). Ce rapport est d'autant plus grand que la tubérisation est plus marquée.

b. Discussion. — La seule lecture de cet indice ne donne pas toujours une image idéale de l'échantillon. Elle est même parfois insuffisante et *doit toujours être accompagnée de précisions morphologiques.* C'est surtout son évolution dans le temps et en particulier les variations de chacun de ses termes qui donnent de précieuses indications sur la « vocation » pousse longue ou pousse tubérisée d'un échantillon.

2. Résultat des cultures échelonnées sur milieu témoin. — Nous avons utilisé des tubercules de la variété D. 19 collection Vilmorin avec lesquels nous avons réalisé sept séries expérimentales échelonnées

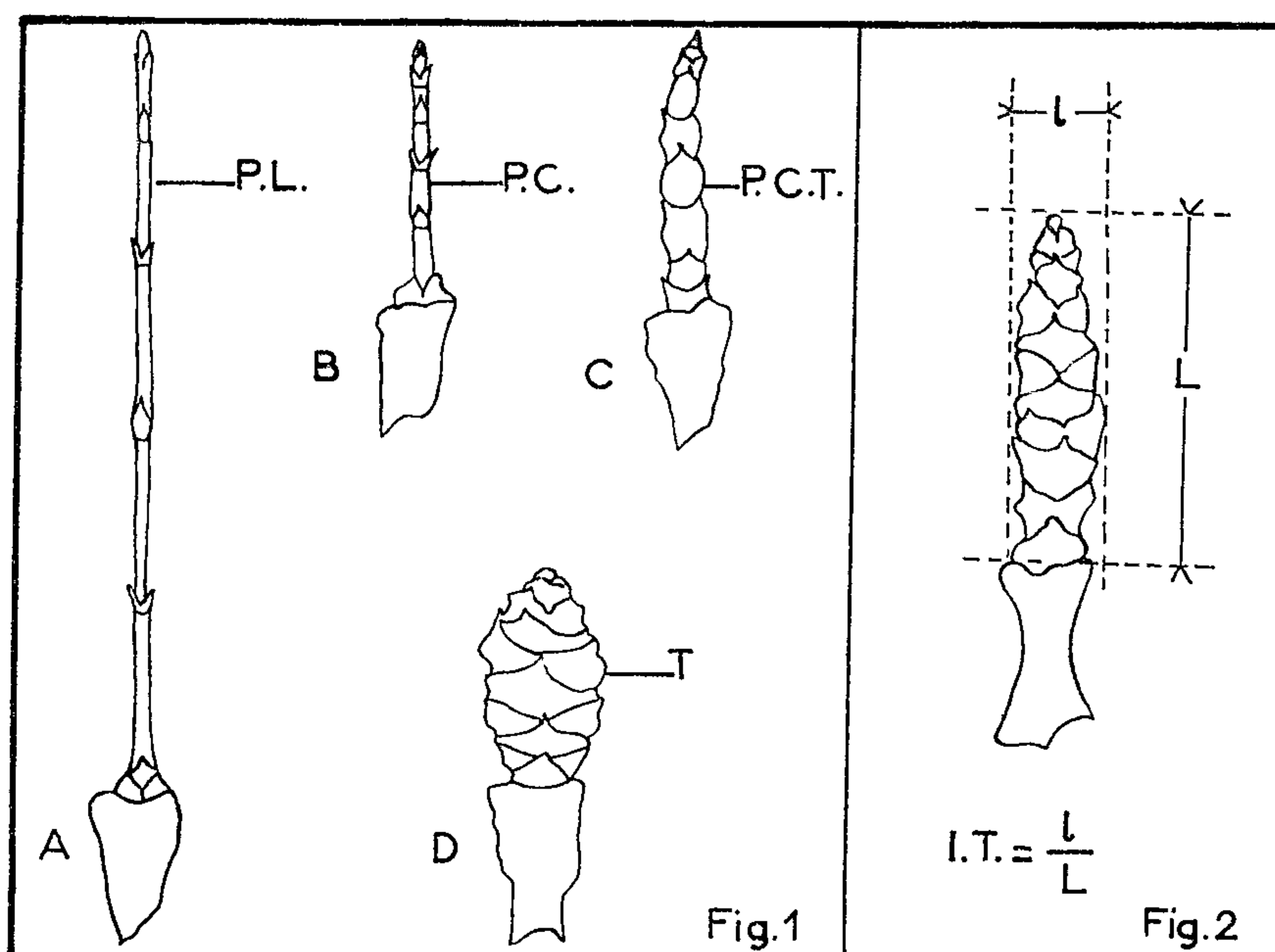


Fig. 1 et 2. — Cultures *in vitro* de bourgeons de tubercules de Topinambour. Représentation schématique des différents types de pousses. P. L., pousse longue; P. C., pousse courte; P. C. T., pousse courte tubérisée; T., tubercule.

entre la fin septembre et le début de janvier. Les récoltes ont été faites en plein champ le jour même de l'ensemencement. Dans chacune de ces séries l'indice de tubérisation moyen a été calculé après 6, 12, 18 et 24 semaines.

De l'ensemble des résultats il ressort que :

1° *De la fin septembre à la mi-octobre* la dormance est encore mal établie. Les conditions de culture favorables déterminent le développement de pousses courtes (*cf.* 1, B) et même de pousses longues (*cf.* 1, A).

Avec la série du 25 septembre 1963 on note après 6 semaines et pour un total de 12 cultures, 8 pousses courtes dont l'I. T. moyen est de 0,25 et 4 pousses longues (I. T. moyen : 0,037) qui poursuivront leur allongement.

La série du 11 octobre 1963 donne des résultats comparables [10 tubes : 2 pousses longues (I. T. moyen : 0,027); 8 pousses courtes (I. T. moyen : 0,28)].

On note cependant une accentuation du caractère tubérisé des pousses courtes après 12 et surtout 24 semaines (série du 25 septembre : l'I. T. moyen passe de 0,25 à 0,45; 11 octobre : de 0,28 à 0,45). On constate alors que L varie peu mais que, par contre, le diamètre des entre-nœuds s'accroît considérablement (L varie de 10,6 à 12,2 mm, *l* de 2,5 à 5,5 mm dans une série; L de 9,5 à 10,8 mm, *l* de 2,7 à 5 mm dans la seconde).

Interprétation. — La croissance axiale trop rapide au début, ne permettait pas une tubérisation convenable. Dès qu'elle a été plus fortement freinée, le renflement des entre-nœuds s'est manifesté.

2° *De la fin octobre à la mi-novembre :* les tubercules utilisés étaient dormants.

Pour les deux séries de novembre (6 et 23 novembre 1963) la croissance est nulle après 6 semaines. La levée de dormance intervient tardivement reste toujours faible, la croissance axiale est très lente. Corrélativement les entre-nœuds très courts sont plus renflés et nous avons directement la formation de véritables petits tubercules (*cf.* 1, *d*). L'I. T. moyen de ces échantillons est donc très élevé (0,40 à 0,60 selon les séries).

3° *Le 3 décembre :* la dormance est encore très forte puisqu'après 12 semaines, les résultats sont comparables à ceux observés en novembre (I. T. moyen : 0,62, 100 % de bourgeons tubérisés). Cependant le processus de levée de dormance a déjà commencé car après 24 semaines, on note que l'indice de tubérisation a évolué dans un sens différent. Il a beaucoup diminué (0,23 contre 0,62), diminution due à une augmentation considérable de L (L après 12 semaines : 6,6; après 24 semaines : 19,5; *l* varie peu : 4,1 puis 4,6).

Interprétation. — La tubérisation était très bonne au début, mais après un laps de temps assez long, la dormance s'affaiblit, la vitesse de croissance augmente donc légèrement (accroissement de L) et le développement se poursuit en pousses courtes faiblement renflées. Il s'agit du phénomène inverse de celui observé en octobre.

4° *Dès janvier* (8 janvier 1964) on obtient uniquement des pousses longues (I. T. moyen après 6 semaines : 0,028 seulement). La dormance est complètement levée, la croissance n'est plus freinée et il n'y a par conséquent pas le moindre signe de tubérisation. Comme chez le Crosne du Japon ([5]), le froid est responsable de l'élimination progressive de la dormance. En effet, des tubercules récoltés en novembre et maintenus constamment à 24°C continuent à bouler jusqu'à épuisement complet des réserves ([2]).

3. Influence de stimulateurs et d'inhibiteurs de croissance. — Un dernier type d'expérience vient confirmer l'*hypothèse d'un rapport étroit entre la vitesse de croissance et la tubérisation.*

En période de dormance faible, donc de tubérisation mal caractérisée, nous avons pu, soit affaiblir le boulage en augmentant la vitesse de croissance, soit au contraire l'établir d'une façon plus nette et plus rapide en freinant la levée de dormance.

Des doses *d'acide gibbérellique* de 100 μg/l provoquent la formation généralisée de pousses courtes non tubérisées au début d'octobre. Ces mêmes doses sont trop faibles en novembre mais retrouvent une efficacité certaine en décembre (témoins, I. T. moyen : 0,61 après 12 semaines; milieu + acide gibbérellique, I. T. moyen : 0,29). Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par Lagarde avec le *Stachys Sieboldi* (6) et par Tizio (7) avec la Pomme de terre.

Par contre, l'*acide naphtalène acétique* à la concentration de 1 mg/l permet d'obtenir un boulage renforcé de tous les sujets en octobre (série du 11 octobre : boulage de tous les échantillons, I. T. moyen après 24 semaines : 0,80 contre 0,45 pour les témoins) et un boulage durable avec les échantillons de décembre (3 décembre, I. T. moyen après 24 semaines : 0,84 contre 0,23 pour les témoins). Ces résultats sont également valables pour des concentrations de 100 μg/l.

En conclusion nous retiendrons les deux idées suivantes :

1° On peut agir sur la tubérisation d'une pousse en modifiant expérimentalement sa vitesse de croissance. Une vitesse de croissance suffisamment lente permet le boulage. Elle est obtenue dans nos expériences grâce à une levée de dormance partielle renforcée dans certains cas par l'acide naphtalène acétique, l'intensité de la tubérisation étant d'autant plus grande que cette levée de dormance est plus faible.

2° Les conditions expérimentales (24°C et obscurité) étant constantes, l'importance de la tubérisation permet d'apprécier celle de la dormance. On constate alors que, chez le Topinambour, le niveau de dormance des tubercules n'est pas constant, et qu'en particulier l'entrée et la levée de dormance sont progressives.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) P. Hanower, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2767.
(2) J. C. Courduroux, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 17.
(3) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959.
(4) J. P. Nitsch, *Amer. J. Bot.*, 38, 1951, p. 566.
(5) J. B. Lagarde, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3882.
(6) J. B. Lagarde, *Comptes rendus*, 257, 1964, p. 502.
(7) R. Tizio, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1187.

(*Laboratoire de Botanique,*
4-6, rue Ledru, Clermont-Ferrand.)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Détection des plantes haploïdes parmi la descendance du croisement entre* Nicotiana tabacum *L. et* Nicotiana sanderæ *Hort, après irradiation du pollen.* Note (*) de M. **Hubert Dulieu**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le pollen irradié de *Nicotiana sanderæ* Hort ($n = 9$) qui donne avec *Nicotiana tabacum* L. ($n = 24$) un taux élevé de létalité embryonnaire en F_1, a permis de repérer six plantes de *N. tabacum* à $2n = 24$, une plante de type maternel devenue amphidiploïde et une plante aberrante mais haploïde ($2n = 24$); parmi les hybrides ($2n = 33$), de nombreux individus sont anormaux.

La présence d'association méiotiques indique une certaine homologie entre les deux génômes de base de *N. tabacum*. Un type aberrant à 24 chromosomes pourrait indiquer qu'il y a eu, dans certains cas, échange de matériel irradié.

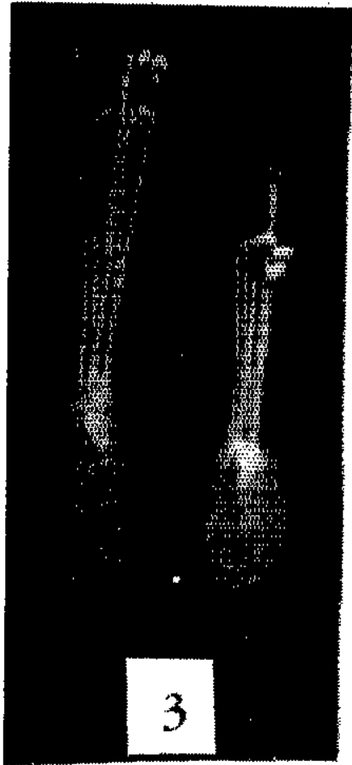
Chez le Tabac, les méthodes employées pour favoriser l'apparition de plantes haploïdes sont les suivantes : L'espèce à traiter est croisée avec des espèces ayant souvent un nombre de chromosomes différent. Clausen et Mann [1] ont décrit la première plante haploïde de Tabac, issue de de la F_1 *N. tabacum* avec *N. sylvestris*. Ruttle [2] en isola cinq de la F_1 de *N. tabacum* avec *N. sylvestris* ou *N. tomentosa*; Povolochko [3] a obtenu trois haploïdes de *N. tabacum* en maintenant ses plants entre 40 et 45°C pendant 4 à 5 h après pollinisation par *N. rusbyi*. Par traitement à basse température (3°C), il en obtint un après pollinisation par *N. alata*; Badenhuizen [4] obtint sept haploïdes de la même espèce avec le pollen irradié d'un mutant nain (5 000 r, rayon X); de Nettancourt et Stokes [5] ont isolé deux plantules haploïdes jumelées dans les mêmes graines avec des plantules diploïdes; l'utilisation d'un parent à caractère récessif, reconnaissable dès le stade cotylédonnaire permet la détection rapide des haploïdes recherchés [6]; Stokes [7] s'est servi de *N. glutinosa*, hyper-

Explication des Figures.

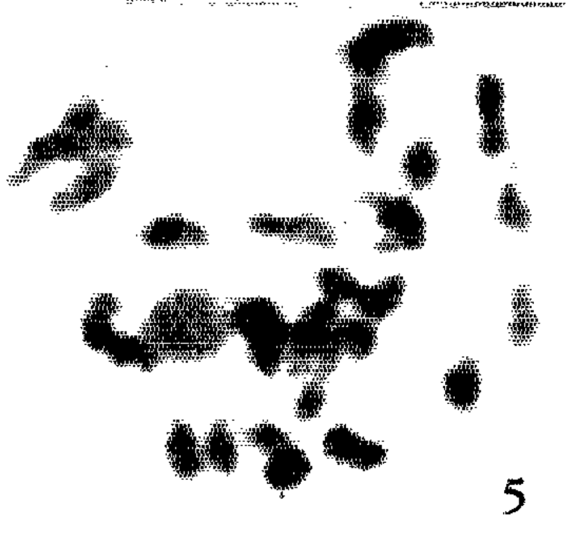
Fig. 1. — Plante haploïde (*à gauche*) et type parental maternel.
Fig. 2. — Fleurs des deux types (2/3 gr. nat.).
Fig. 3. — Idem après dissection du calice et de la corolle (gr. nat.).
Fig. 4. — Prométaphase 1 chez un haploïde : 12 univalents et 6 bivalents (G × 3 200).
Fig. 5. — Diacinèse, avec 24 univalents (G × 3 200).
Fig. 6. — Mitose dans les tissus de jeunes corolles avec 24 chromosomes somatiques de *N. tabacum* haploïde (G × 1000).
Fig. 7. — Métaphase 1 chez *N. sanderæ* à 9 bivalents (G × 3 200).
Fig. 8. — Aspect de la plante fasciée à $2n = 24$ (1/2 gr. nat.).
Fig. 9. — Sac embryonnaire 2 jours après la pollinisation de *N. tabacum* par *N. sanderæ*; il y a caryogamie : les nucléoles ne se sont pas encore fusionnés dans le zygote. La cellule mère de l'endosperme est en métaphase (G × 520).
Fig. 10. — Idem 4 jours après la pollinisation. L'endosperme se développe normalement. Les nucléoles se fusionnent (G × 520).
Fig. 11. — Métaphase dans l'endosperme hybride montrant les 57 chromosomes; les deux groupes correspondent à deux coupes successives (G × 1600).


1

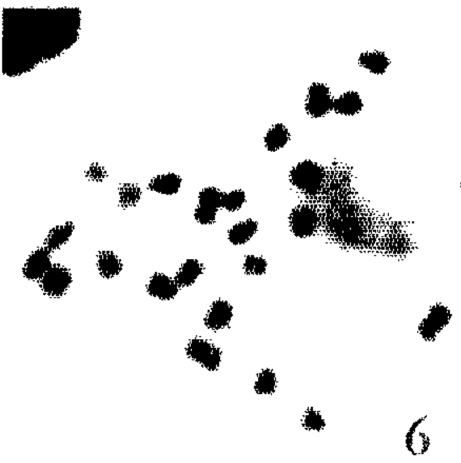

2


3


4

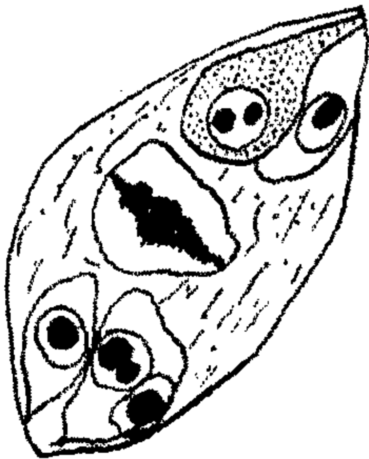

5

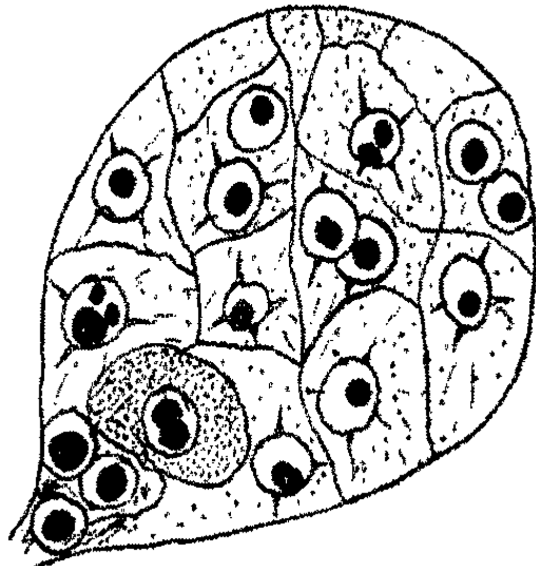

8


6


7


11


9


10

sensible au virus de la mosaïque du Tabac (TMV) comme pollinisateur de *N. tabacum*. L'hypersensibilité étant un caractère dominant, les descendants hybrides ont été tués, laissant huit survivants stériles haploïdes.

Nous sommes partis du principe que l'existence de plantes haploïdes devait être due, dans la plupart des cas, au développement de l'oosphère, stimulé par du pollen capable d'assurer toutes les fonctions fécondantes sauf la caryogamie.

L'utilisation d'un pollinisateur d'une autre espèce permet de différencier aisément les hybrides des types maternels. La majorité des embryons hybrides peuvent être éliminés en choisissant l'espèce paternelle parmi celles qui accusent un taux élevé de létalité avec *N. tabacum* dès la fécondation, tout en donnant des graines qui permettront la croissance des embryons haploïdes. De plus, si l'on empêche artificiellement la caryogamie de se produire en irradiant le pollen, la probabilité d'obtenir un développement gynogénétique de l'oosphère est augmentée.

Au cours d'une expérience préliminaire, nous avons observé que le croisement *N. tabacum* ($2n = 48$) avec *N. sanderæ* ($2n = 18$) [8] donne une très faible proportion de plantes hybrides par rapport au nombre d'ovules; cependant la fécondation a lieu normalement ainsi que le début du développement de l'endosperme et de l'embryon (*fig.* 9, 10 et 11).

Le pollen d'une plante de *N. sanderæ* à fleurs blanches a donc été soumis aux doses de 6 000 et 12 000 r de rayons X, à raison de 600 r/mn (80 kV; 2,5 mA) sans filtre. Nous avons pollinisé deux fois 50 fleurs de *N. tabacum* (type *White burley*). Les observations qui suivent concernent la première expérience (6 000 r).

La mise en germination des graines obtenues donna en moyenne 27 plantules par ovaire, soit 1 % du nombre total d'ovules, parmi lesquelles beaucoup moururent au stade cotylédonnaire. La F_1 a été semée directement en terre stérilisée et les plantules viables, dont le nombre atteignait 0,5 % du total des graines, ont été repiquées séparément au fur et à mesure de leur croissance.

Observation de la F_1. — 1. *Types maternels purs.* — Dès le moment où les premières plantes F_1 sont entrées en floraison, nous avons isolé cinq plantes ressemblant au parent femelle, dont la taille des organes floraux arrivait aux 2/3 de la taille de ceux du *N. tabacum* parental (*fig.* 1, 2 et 3). La hauteur de ces plantes est inférieure à celle des parents; une plante sur les cinq ne dépassait pas 40 cm de haut; la taille des fleurs était plus petite que chez les quatre autres.

L'examen de la première division méiotique renforça l'hypothèse qu'il s'agissait de *N. tabacum* haploïdes ($2n = 24$) dans quatre cas sur cinq. En diacinèse (*fig.* 5) et en fin de métaphase 1, on comptait généralement 24 chromosomes univalents. Au début de la métaphase, le nombre de bivalents s'élevait de $6{,}55 \pm 0{,}32$ (40 observations) chez un haploïde,

à 8 ± 0,35 chez un autre (*fig.* 4). L'examen du pollen a montré que le nombre de grains de pollen fertiles était presque nul : 10 à 20 grains colorables au carmin par anthère. Dans les grains, on observe fréquemment de 2 à 12 micronoyaux. La mitose dans l'épiderme des jeunes corolles montre 24 chromosomes (*fig.* 6).

Le nombre des stomates par champ microscopique ($d = 0{,}32$ mm), ainsi que leurs tailles en microns ont donné les moyennes suivantes dans les différentes catégories (20 observations) :

	N. tabacum parental.	*N. sanderæ* parental.	*N. tabacum* haploïde.	Hybride de type intermédiaire.
Nombre de stomates......	13,5 ± 0,45	9,2 ± 0,40	29,4 ± 0,64	17,7 ± 0,43
Longueur des stomates...	33,9 ± 1,33	27,8 ± 0,40	25,5 ± 1,03	30,5 ± 0,73

La cinquième plante isolée présentait 24 bivalents en métaphase 1 et achevait régulièrement les deux divisions réductionnelles. Le taux de pollen colorable à l'acétocarmin ne s'élève qu'à 74 %, alors qu'il approche de 100 % chez *N. tabacum* parental. La taille des fleurs étant inférieure à la normale, tout en donnant des graines viables, il est vraisemblable qu'il s'agisse d'un amphidiploïde provenant d'un doublement chromosomique de l'oosphère ou d'une cellule d'un embryon haploïde.

Deux plantes dont les feuilles de l'axe principal étaient de type maternel possédaient des rameaux latéraux différents quant à la longueur des feuilles et leur couleur. L'inflorescence principale avait avorté. Ces rameaux latéraux ont cependant fleuri quelque temps après, avec les caractères haploïdes. Le nombre chromosomique étant 24 dans les jeunes feuilles de ces rameaux et la répartition des stomates venant confirmer la constitution haploïde dans les feuilles de la tige primaire, il faut donc porter à six le nombre d'haploïdes isolés.

Les six plantes haploïdes montrent une variabilité quantitative quant à la hauteur des plantes et la taille des fleurs, qui n'apparaît pas dans les populations diploïdes normales. La présence d'associations en méiose indique une certaine homologie entre les deux génômes ayant comme origine ceux de *N. sylvestris* ($n = 12$) et de *N. tomentosiformis* ($n = 12$) [8].

2. *Type aberrant.* — Une plante était anormale (*fig.* 8) : les feuilles sont allongées et étroites, composées de plages d'opacité et d'épaisseur différentes, la région la plus épaisse étant le centre du limbe. Les tiges sont fasciées de tissus plus clairs. Les extrémités des rameaux sont larges et ressemblent à des dômes entourés de jeunes feuilles très courtes. Il s'y forme des bourgeonnements semblables à des tumeurs. Les boutons naissent solitaires à l'extrémité des rameaux, sans pédocule; les fleurs ne s'ouvrent pas et tombent quelque temps après la méiose. Le phénotype de cette plante ne ressemble donc à aucun des deux parents. *Nous avons dénombré 24 chromosomes à tous les niveaux observés :*

On ne peut donc pas admettre l'existence d'un hybride classique; en cas d'androgenèse, il y aurait 9 ou 18, et, en cas d'impureté pollinique, 24 chromosomes. Cette hypothèse est peu vraisemblable puisque le gamétophyte femelle est resté intact, contrairement au pollen qui a été irradié; la présence d'une chimère de tissus haploïdes et diploïdes maternels est également à éliminer étant donné l'homogénéité des comptages chromosomiques dans toutes les parties de la plante.

Ce type aberrant pourrait-il s'expliquer par la présence de matériel transmis par le pollen irradié ? Nos observations relatives à la fécondation normale de *N. tabacum* par *N. sanderæ* (*fig.* 9, 10 et 11) rendent cette hypothèse digne d'intérêt.

3. *Types intermédiaires.* — La forme des feuilles est variable : d'allongées, elles peuvent aussi être courtes et larges. La pubescence est parfois importante et parfois nulle. Le bas de la tige est souvent pourpre, caractère de *N. sanderæ.* L'aspect des fleurs est intermédiaire avec des variations importantes quant à la forme et la couleur.

On rencontre, en outre, de nombreuses anomalies. Les unes peuvent être attribuées à l'effet des radiations sur le pollen parental : ce sont l'enroulement des feuilles, l'arrêt de la croissance à l'état de rosette et le nanisme. Les autres correspondent à la résurgence de caractères d'un des parents de *N. sanderæ* devenus non alléliques dans un noyau composé d'un complément de 24 chromosomes de *N. tabacum* : comme la pubescence bien plus importante que chez les parents, ou l'asymétrie des deux parties du limbe (*N. forgetiana*) (8).

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) R. E. Clausen et M. C. Mann, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 10, 1924, p. 121-124.

(2) M. L. Ruttle, *Univ. Calif. Publ. Bot.*, 11, 1928, p. 213-231.

(3) P. A. Povolochko, *Tr. Prikl. Bot. Gen. i Selek*, 11e série, no 7, 1937, p. 175-190.

(4) N. P. Badenhuizen, *Natuurwetensch. Tijds. Nederl. Indie*, 101 (8), 1941, p. 240-244.

(5) D. de Nettancourt et G. W. Stokes, *J. Heredity*, 51, 1960, p. 102-104.

(6) L. G. Burk, *J. Heredity*, 53, 1962, p. 222-225.

(7) G. W. Stokes, *Science*, 141, 1963, p. 1185-1186.

(8) *N. sanderæ* Hort est un hybride artificiel entre *N. forgetiana* ($n = 9$) et *N. alata* ($n = 9$) (*fig.* 7) (Goodspeed, *The Genus Nicotiana*, 1954, Chron. Bot. Co., Waltham, Mass., U. S. A.).

(*Laboratoire de Cytogénétique,*
24, *rue du Canal, Louvain, Belgique.*)

CYTOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la chondrodiérèse.*
Note (*) de M. **Simon Idelman**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des observations faites au microscope électronique permettent de mettre en évidence une division de mitochondrie dans le cortex surrénal du Rat. Nous proposons un schéma de la chondrodiérèse à l'échelle infrastructurale.

La chondrodiérèse (ou division de la mitochondrie) représenterait pour une cellule un moyen d'accroître son potentiel énergétique ou de répartir ses mitochondries dans les deux cellules issues de sa division. Le phénomène est admis en microscopie photonique à la suite des observations de Frédéric ([1]) au cours de la mitose de fibroblastes (cinématographie en contraste de phase); de Kaye ([2]) au cours de la méiose de l'Escargot *Viviparus*. En microscopie électronique par contre, bien que des *fusions* de mitochondries aient pu être observées par de nombreux auteurs [Grassé et coll. ([3]), Kaye ([2]), André ([4]), ([5]) et Fawcett ([6]), etc.], aucune preuve de *division* de mitochondrie n'a été apportée; des images de constriction permirent à Chapman ([7]), Weber ([8]), de la suggérer seulement [*voir* Novikoff ([9])].

Les images présentées ont été observées au microscope électronique sur des coupes de cortex surrénal de Rat mâle. Le Rat est sacrifié selon notre technique précédemment décrite [Idelman ([10])]; la surrénale a été fixée dans un mélange de glutaraldéhyde à 25 % (une partie) et de tampon phosphate selon Millonig ([11]) (cinq parties) puis post osmiée, enfin incluse à l'Epon selon Luft ([12]). L'observation est faite au microscope O. P. L. ou au microscope Hitachi HU 11 A.

La figure 1 montre une double mitochondrie avec une striction; à ce niveau, les feuillets externes de l'enveloppe ([13]), sont en continuité (*fig.* 1, 1) tandis que les feuillets internes (*fig.* 1, 3), indépendants mais étroitement accolés, limitent un espace de même largeur environ que l'espace intermembranaire. Les feuillets internes s'écartent légèrement (*fig.* 1, 2) avant de s'accoler au feuillet externe, déterminant un espace clair, triangulaire sur la coupe.

Sur la figure 2, si les feuillets externes sont toujours en continuité (*fig.* 2, 1), les feuillets internes (*fig.* 2, 2) se sont dédoublés au niveau de l'espace clair situé près de la constriction. Il est difficile de distinguer, pour chacun des deux couples de feuillets, lequel reste en continuité avec le feuillet interne normal de la mitochondrie. Il y a eu vraisemblablement néoformation des feuillets externes des deux futures mitochondries filles.

Fawcett ([14]), interprète des images de doubles mitochondries dans le foie de Grenouille, en faisant remarquer qu'il pourrait s'agir d'un phéno-

mène de fusion aussi bien que de division. La première figure pourraît effectivement représenter une fusion de deux mitochondries dont les feuillets externes sont en continuité avant que les feuillets internes accolés ne disparaissent. Mais cette hypothèse ne peut être retenue pour la figure 2 : il faudrait alors admettre que les deux feuillets de chaque enveloppe

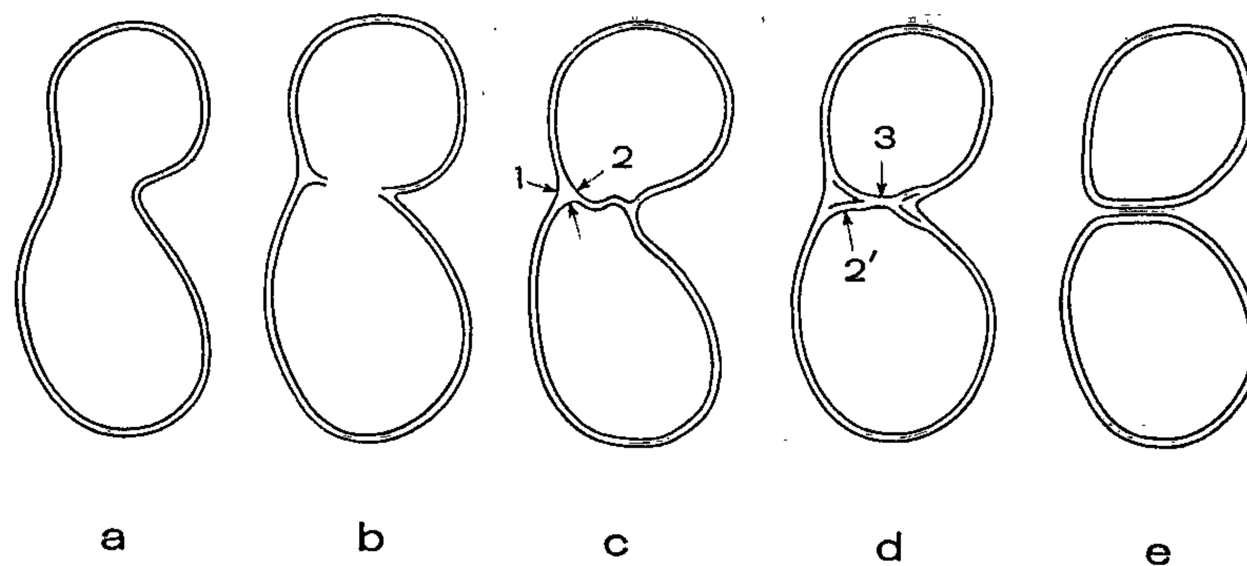


Fig. 3. — Représentation schématique d'une chondrodiérèse (explication dans le texte).

coexisteraient, près de la constriction, avec un troisième feuillet, commun aux deux mitochondries. Il ne peut donc s'agir que d'une chondrodiérèse. Si ces images ne sont pas observées plus souvent, c'est que le phénomène doit être très rapide; l'emploi du glutaraldéhyde permet sans doute de le fixer plus rapidement. Partant de nos images, nous avons reconstitué schématiquement la sériation des phénomènes à l'échelle infrastructurale (*fig.* 3); ceci n'exclut pas l'existence d'autres modes de la chondrodiérèse.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) J. Frédéric, *Arch. biol.* (Liège), 69, 1958, p. 167-349.
(2) J. S. Kaye, *J. Morphol.*, 102, 1958, p. 347-400.
(3) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Ann. Sc. nat. Zool. et Biol. animale*, 11e série, 18, 1956, p. 339-380.
(4) J. André, *J. Ultr. Research*, 2, 1959, p. 288-308.
(5) J. André, *Ann. Sc. nat. Zool. et Biol. animale*, 12e série, 1, 1959, p. 283-308.
(6) D. W. Fawcett, in *Developmental Cytology* (D. Rudnick éd.), 8, 1959, Ronald Press, New York.

Explication des Figures.

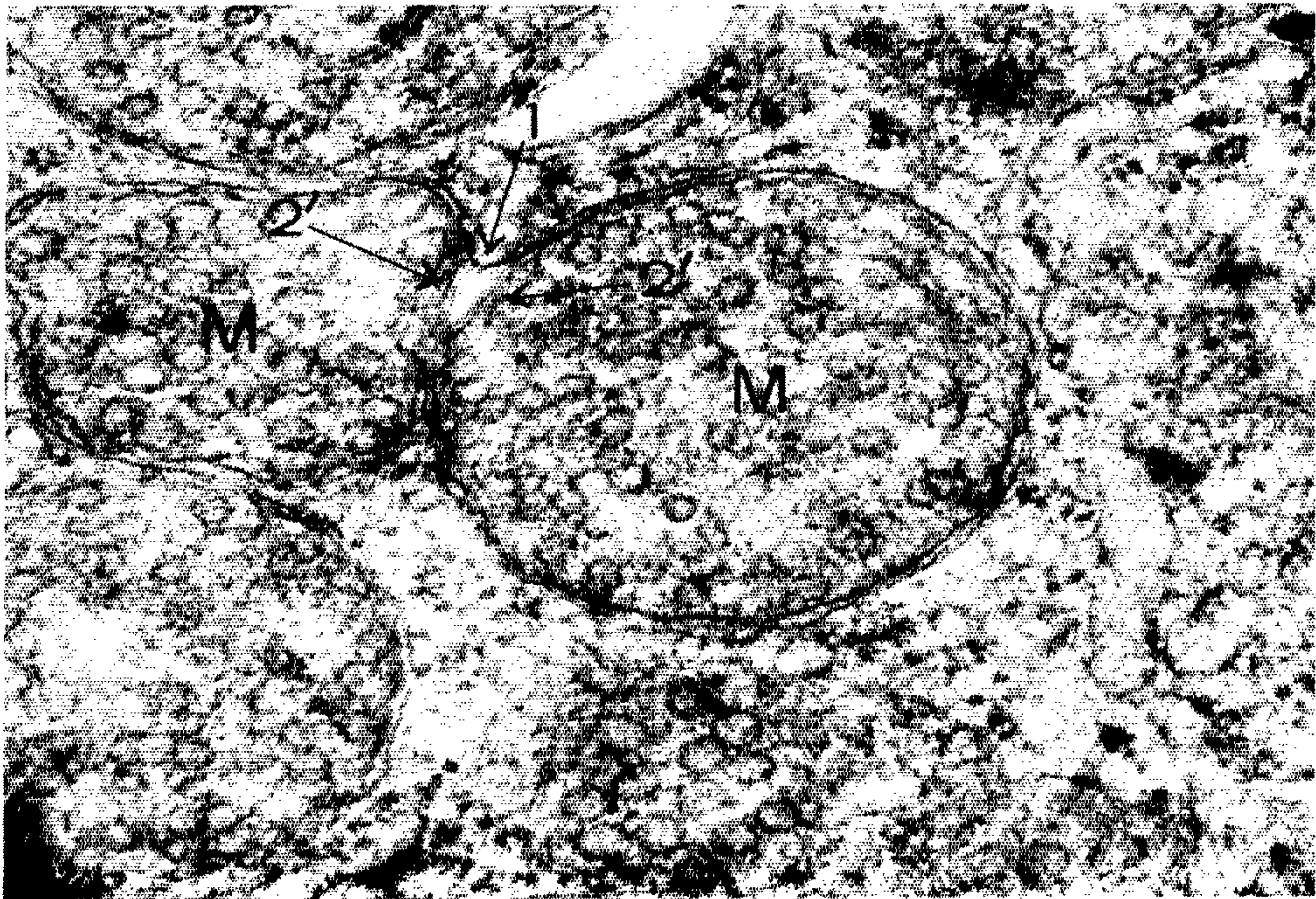
Planche I.

Fig. 1. — Début de la division d'une mitochondrie. Fixation : glutaraldéhyde. Inclusion : Epon; contrasté par l'acétate d'uranyle (G × 42 800). M, Mitochondrie; L, liposome; LC, liposome complexe.

Fig. 2. — La division de la mitochondrie se poursuit : néoformation du feuillet externe de l'enveloppe des futures mitochondries filles (en 2′). Même technique (G × 60 000).



1



2

(7) G. B. Chapman, *J. Morphol.*, 95, 1954, p. 237-262.
(8) R. Weber, *Wilhelm Roux Arch. Entwicklungsmech, Organ*, 150, 1958, p. 542.
(9) A. B. Novikoff, in *The Cell* (J. Brachet et A. E. Mirsky, éd.), II, 1961, p. 299-422.
(10) S. Idelman, *J. Micr.*, 3, nº 4, 1964, p. 437-446.
(11) G. Millonig, *J. Appl. Physics.*, 32, 1961, p. 1637.
(12) J. H. Luft, *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 9, 1961, p. 409-414.
(13) Nous avons adopté la nomenclature d'André (15).
(14) D. W. Fawcett, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1955, p. 1475-1503.
(15) J. André, *J. Ultr. Research*, suppl. 3, 1962, 185 pages.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets du benzoate d'œstradiol sur le développement des conduits génitaux de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de M. **Albert Raynaud** [1] présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans le cadre des recherches poursuivies depuis plusieurs années sur l'organogenèse sexuelle des Reptiles, l'étude de l'effet des hormones sexuelles, sur le développement de l'appareil génital des embryons d'Orvet (*Anguis fragilis* L.) a été entreprise; après la description [2] des effets de la testostérone, je relate ici les effets de l'œstradiol sur le développement des embryons.

Matériel et techniques. — Le benzoate d'œstradiol [3] en solution dans l'huile d'arachide neutralisée, a été introduit dans les annexes embryonnaires ou dans le vitellus d'œufs d'Orvet cultivés *in vitro*; les œufs ont été cultivés à 19-25°, dans des récipients individuels, en verre, dans un milieu constitué par une solution stérilisée de NaCl à 8 °/₀₀ dans l'eau distillée (séries expérimentales I et II) ou dans un mélange d'albumine d'œuf de poule et de NaCl à 8 °/₀₀ (série III). Dans la première série expérimentale quatre embryons au stade de 80 mg, c'est-à-dire au début du stade de la différenciation des glandes génitales, ont reçu dans la cavité allantoïdienne respectivement 10, 20 et 40 μg (deux embryons) de benzoate d'œstradiol; ils ont été sacrifiés 8 à 13 jours après l'injection; ils pesaient alors 88,5 à 152 mg; cinq embryons témoins avaient reçu, au même stade, dans l'allantoïde, respectivement un volume de 1/100 et 1/50 ml (deux embryons), 1/25 et 1/20 ml d'huile d'arachide neutralisée; les œufs témoins, cultivés comme les traités, ont été sacrifiés aux mêmes dates; leurs embryons pesaient alors de 122 à 154 mg.

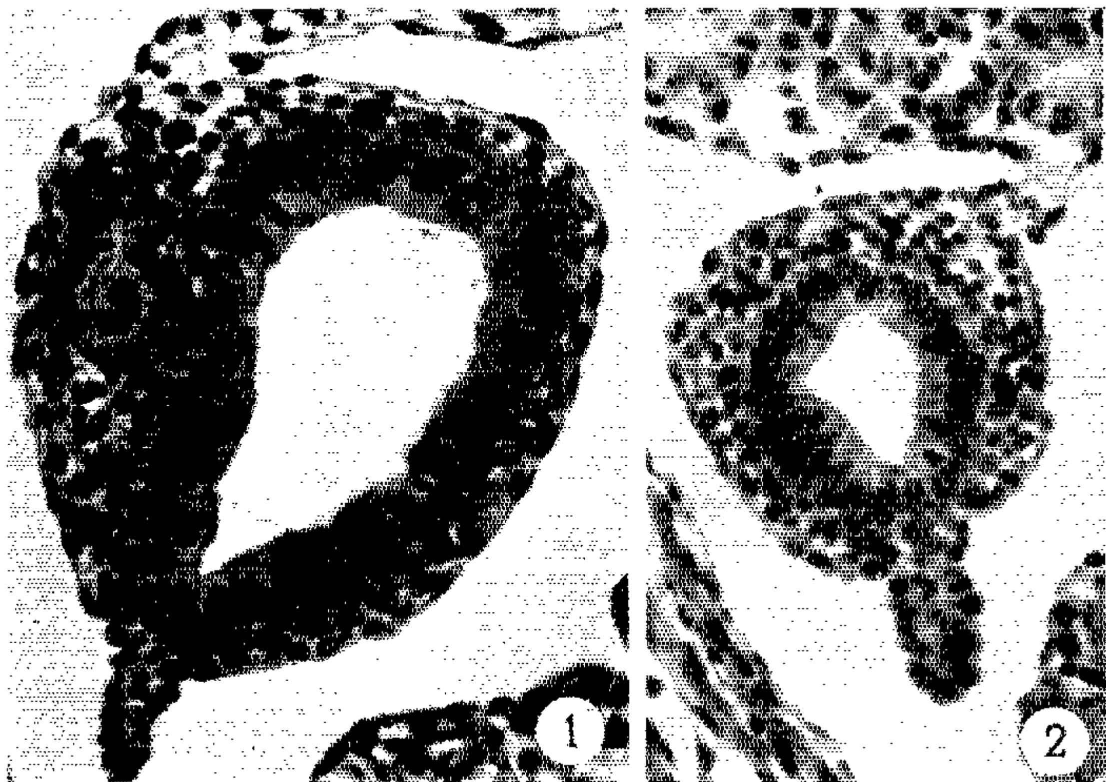
Dans deux autres séries expérimentales (II et III), dix embryons se développant dans des œufs cultivés *in vitro* ont été traités aux stades de 60 mg (cinq œufs de la série II) et de 30 à 40 mg (cinq œufs de la série III); les embryons ont reçu de 14 à 56 μg de benzoate d'œstradiol

Explication des Figures.

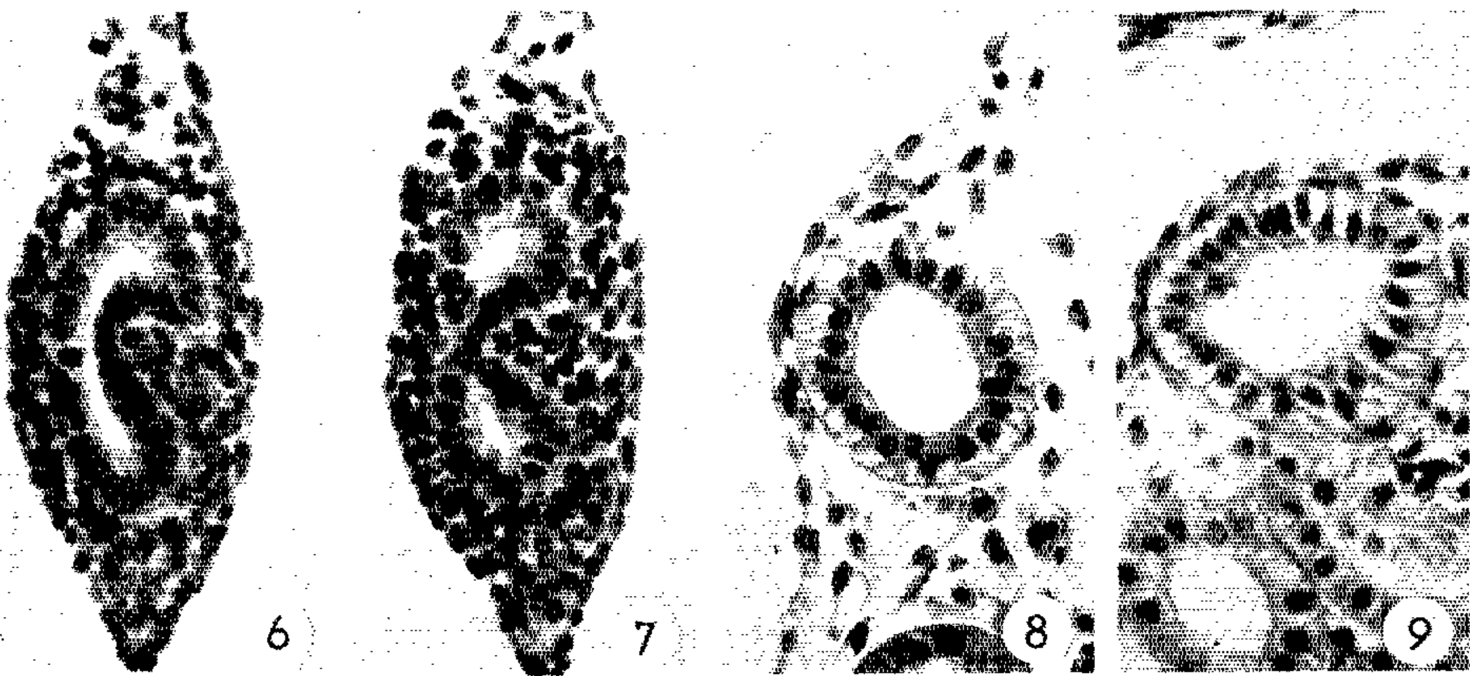
Fig. 1 et 2. — Sections, au même grossissement (G × 310) de la partie crâniale du canal de Müller d'un embryon ♀ traité par 40 μg de benzoate d'œstradiol, pesant 152 mg (*fig.* 1) et d'un embryon ♀ témoin traité à l'huile d'arachide, pesant 153 mg (*fig.* 2).

Fig. 3 à 7. — Anomalies du canal de Müller (pincement et division en deux conduits) présentes chez deux embryons ♀ traités par le benzoate d'œstradiol (*fig.* 3 à 5) et chez un embryon témoin traité à l'huile d'arachide (*fig.* 6 et 7) (G × 310) (coupes faites selon un plan transversal).

Fig. 8 et 9. — Sections du canal de Wolff chez deux embryons ♀ traités au benzoate d'œstradiol (G × 310).


1
2


3
4
5


6
7
8
9

(soit dans la cavité allantoïdienne, soit dans le vitellus de l'œuf); les embryons témoins ont reçu au même stade et au même emplacement, une injection de 1/100 à 1/20 cm³ d'huile d'arachide neutralisée; embryons traités et témoins ont été sacrifiés 9 à 17 jours après l'injection. Dans la série II les embryons traités pesaient de 60 à 76,5 mg et les témoins de 73 à 113 mg; dans la série III les traités pesaient de 65 à 118 mg et les témoins de 66,5 à 137,5 mg. Les effets essentiels du traitement sont les suivants :

Glandes génitales. — Dans la première série expérimentale, trois embryons sont de sexe femelle; le quatrième embryon qui pesait 127 mg, 10 jours après l'injection de 20 μg de benzoate d'œstradiol a des gonades de type intersexuel; il existe un cortex, mal délimité de la zone médullaire; il semble que de nombreuses cellules de l'épithélium germinatif aient proliféré et se soient enfoncées dans la gonade; dans la zone médullaire il y a des tubules d'aspect testiculaire, étroits, et dont l'épithélium est beaucoup moins élevé que celui des tubes testiculaires du témoin; cet embryon était vraisemblablement un mâle dont l'histogenèse des gonades a été modifiée par le traitement œstrogène.

Dans les séries II et III, les glandes génitales des embryons traités sont, soit du type indifférencié, soit du type ovarien.

Effets sur les canaux de Müller. — Trois effets ont été observés :

a. l'hypertrophie des canaux de Müller chez les embryons traités par le benzoate d'œstradiol; elle est accentuée dans la partie crâniale des canaux : dans l'ostium et au-dessous de l'ostium, l'épithélium müllérien, cylindrique élevé (22 à 25 μ) forme de nombreux replis et des diverticules qui s'enfoncent dans le stroma sous-jacent. La réaction d'hypertrophie est d'autant plus forte que le fœtus est plus âgé; son degré d'intensité semble conditionné par le degré de maturation, de différenciation des cellules müllériennes; cette réaction est décelable déjà dans la région ostiale des embryons pesant de 70 à 80 mg, c'est-à-dire pendant la phase d'allongement des canaux de Müller; elle s'accentue chez les embryons pesant au-dessus de 100 mg : ainsi chez deux embryons de 131 et 152 mg ayant reçu au stade de 80 mg, respectivement 10 et 40 μg de benzoate d'œstradiol, le canal de Müller droit mesure dans sa partie crâniale 115×135 μ chez l'un, 100×150 μ chez l'autre; chez un embryon témoin de la même portée pesant 154 mg, le canal de Müller droit ne mesure au même niveau, que 65×75 μ (*fig.* 1 et 2);

b. l'œstradiol a provoqué une inhibition ou un ralentissement de la croissance des extrémités postérieures des canaux de Müller : Chez les embryons femelles injectés, sacrifiés au stade de 130 à 150 mg, ces canaux se terminent avant d'avoir atteint l'urodæum, par une partie dilatée en cul-de-sac; chez les témoins du même âge, les canaux de Müller arrivent près de l'urodæum; l'étude des stades plus jeunes (90-100 mg) montre que beaucoup des cellules à noyau vésiculeux qui constituent

l'extrémité distale du canal de Müller des embryons traités entrent en dégénérescence (noyaux pycnotiques, caryorrhexis, etc).

c. Chez des embryons traités (deux embryons de la première série, cinq des deux autres séries) on observe des malformations des conduits de Müller : dédoublement d'un canal sur une certaine portion de sa longueur, avec formation d'un conduit surnuméraire qui descend parallèlement au canal principal (*fig*. 4 et 5); cette malformation s'observe surtout dans la partie antérieure des canaux de Müller, dans la région faisant suite au segment ostial; elle s'accompagne d'une hypertrophie des assises mésenchymateuses enveloppant le canal épithélial. Chez les embryons injectés au stade de 80 mg, ce dédoublement est discret ou seulement partiel, les deux conduits restant liés l'un à l'autre; chez les embryons injectés à des stades plus jeunes (30 à 60 mg) le dédoublement du canal de Müller est complet, les deux conduits qui en résultent restant séparés sur une hauteur de 30 à 120 μ. L'étude des stades précoces de la malformation montre qu'elle résulte d'un pincement longitudinal du canal de Müller (*fig*. 3 et 4); le conduit accessoire ainsi formé peut rester en relation avec le canal principal par ses deux extrémités.

Des malformations semblables (*fig*. 6 et 7) ont été rencontrées chez quelques embryons témoins des séries II et III (chez un des trois embryons témoins de la série II et chez deux des trois témoins de la série III); le canal accessoire prend ici aussi naissance par division du canal de Müller. Ce type de malformation n'a jamais été rencontré jusqu'à présent chez les embryons d'Orvet normaux ([4]).

Effets sur les canaux de Wolff. — Sous l'effet des doses de 10 à 40 μg de benzoate d'œstradiol, les canaux de Wolff des embryons femelles ont subi des modifications : leur diamètre n'a pas beaucoup varié mais leur épithélium est formé de petites cellules cubiques, basses, dont le noyau est situé dans la moitié supérieure de la cellule (au lieu d'occuper sa moitié inférieure comme il le fait chez les témoins); et au-dessous du noyau, la moitié inférieure de la cellule est occupée par un large espace vacuolaire, optiquement vide; l'aspect du canal de Wolff des embryons traités (*fig*. 8 et 9) est ainsi bien différent de celui du canal de Wolff des témoins.

Les organes génitaux externes des embryons traités par le benzoate d'œstradiol ont une taille légèrement réduite.

Discussion. — *a*. L'hypertrophie des canaux de Müller de l'embryon d'Orvet et la prolifération de leur épithélium sous l'action de l'œstradiol rentrent dans le cadre général de la stimulation des conduits müllériens des embryons de Vertébrés sous l'effet de divers œstrogènes.

b. L'inhibition ou le ralentissement, provoqués par l'œstradiol, de la croissance des extrémités caudales des canaux de Müller de l'embryon d'Orvet correspondent aux effets semblables observés chez les larves d'Amblystome ([4]), l'embryon de poulet ([6]), l'embryon de *Lacerta vivipara* ([7]).

c. Les malformations provoquées par l'œstradiol dans les canaux de Müller de l'embryon d'Orvet rappellent celles que j'ai décrites en 1942 [8] chez les embryons de Souris (duplications, diverticulations par constriction, des canaux de Müller) traités par un mélange de testostérone et d'œstradiol. Des anomalies semblables ont été retrouvées chez l'embryon de poulet [9], de *Scyliorhinus* [10]; J. P. Dufaure [[7], [11]] les a bien observées chez un embryon de reptile (*Lacerta vivipara*). L'étude actuelle indique qu'il est possible que chez l'embryon d'Orvet, comme chez l'embryon de Souris, la division longitudinale du canal de Müller qui donne naissance au conduit accessoire soit provoquée par une croissance exagérée des myoblastes et des cellules conjonctives embryonnaires entourant le canal épithélial. Un fait nouveau apporté par les expériences effectuées chez l'Orvet, réside en la présence de ces mêmes malformations dans les canaux de Müller d'embryons témoins traités par de petites quantités (1/100 et 1/50 ml) d'huile d'arachide neutralisée; faut-il supposer que cette huile ou le vitellus de ces œufs auraient contenu d'infimes quantités de substances œstrogènes ou que d'autres facteurs tératogènes seraient intervenus? Ces problèmes sont à l'étude.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre.

(2) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4144 et 259, 1964, p. 3628.

(3) Le benzoate d'œstradiol, Roussel, utilisé, avait pour constantes physiques : $[\alpha]_D + 61^\circ$ (1 % dioxane) et point de fusion, F 195°. L'échantillon d'huile d'arachide neutralisée que j'ai utilisée pour faire la solution de benzoate d'œstradiol et pour les injections aux œufs témoins, m'a été aussi fourni par les Laboratoires Roussel.

(4) Toutefois, dans une série d'embryons normaux d'*Alligator mississipiensis* que le Professeur Forbes a mis à ma disposition à l'Université de Yale, j'ai observé un cas de dédoublement du canal de Müller.

(5) C. L. Foote, *J. exp. Zool.*, 86, 1941, p. 291.

(6) J. H. Gaarenstroom, *J. exp. Zool.*, 82, 1939, p. 31.

(7) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3261.

(8) A. Raynaud, *Act. Sc. et Ind.*, n° 925, 1942, p. 161-170.

(9) R. Stoll et R. Maraud, *Arch. Anat. micr. morph. exp.*, 41, 1952, p. 260.

(10) J. Thiebold, *Bull. Biol. France et Belgique*, fasc. 2, 1964, p. 253.

(11) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 711.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale,*
20, *rue des Moulins, Sannois, Seine-et-Oise.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Évolution histophysiologique du placenta au cours de la gestation chez le Minioptère* (Miniopterus shreïbersii). Note (*) de MM. **Antoine Peyre** et **Étienne Fonda**, présentée par M. Robert Courrier.

Les deux formations du placenta du Minioptère : placenta vrai et disques placentaires paraissent avoir une activité histophysiologique distincte au cours de la gestation. Une dissociation de l'activité phosphatasique de ces deux organes est particulièrement nette en fin de gestation.

Le placenta des Chiroptères a fait l'objet de nombreux travaux morphologiques. Si l'organisation structurale paraît identique dans la majorité des espèces de cet ordre, il semble toutefois que le placenta du Minioptère constitue un cas particulier. Nous avons repris l'étude histophysiologique de cet organe. Ce travail s'inscrit dans un programme de recherches plus vaste portant sur la physiologie placentaire des micromammifères sauvages.

L'utérus gravide des femelles en début de gestation est fixé *in toto* dans le mélange de Bouin-Hollande sublimé, selon Herlant; dans les stades plus avancés, les formations placentaires sont isolées de l'utérus. Un certain nombre de colorations et réactions histochimiques ont été utilisées : Vert de méthyle-pyronine avec contrôle à la ribonucléase, réaction de Feulgen, A. P. S. avec contrôle à l'amylase salivaire, réaction de Perls pour la recherche du fer. La phosphatase alcaline a été mise en évidence par la méthode de Gomori-Takamatsu, et celle de Gabe-Arvy pour la détection simultanée de la phosphatase et du fer.

La morphologie du placenta du Minioptère a été bien décrite par Branca et Kempermann [(1), (2)]. Après l'implantation de l'œuf, un placenta vitello-chorial d'existence transitoire apparaît, rapidement remplacé par un placenta allantochorial. Dans ce placenta discoïde, les capillaires maternels, nombreux, s'entourent de deux assises d'origine trophoblastique (syncitiotrophoblaste et cytotrophoblaste). L'ensemble formant désormais un « *tube placentaire* ». Les tubes placentaires sont inclus dans un mésenchyme lâche parcouru par des vaisseaux d'origine embryonnaire. Très vite, de part et d'autre de ce « *placenta vrai* », suivant la terminologie de Branca, apparaissent deux organes réniformes : « *les disques placentaires* ». D'organisation complexe, ces disques reçoivent une riche vascularisation maternelle, les capillaires maternels engainés de cellules épithéliales, forment des travées radiaires séparées par des cloisons conjonctives. Les deux disques augmentent considérablement de taille et en fin de

gestation, devenus énormes, ils forment la presque totalité de la calotte placentaire au détriment du placenta vrai qui subit bien avant le « partum » une complète désagrégation.

L'évolution histochimique du placenta au cours de la gestation peut se résumer de la façon suivante.

Dans le placenta vrai, les éléments du syncitiotrophoblaste présentent d'emblée et pendant presque toute la gestation, une forte accumulation de granulations pyrinophiles. Le syncitiotrophoblaste et surtout la paroi du capillaire maternel (endothélium maternel énucléé) sont d'une façon constante riches en matériel glycoprotéinique (A. P. S. positif). Ceci est conforme aux observations faites par Wimsatt sur le placenta de nombreux Chiroptères ([3]). En cours de gestation apparaissent dans les cellules du cytotrophoblaste de très fines granulations brunâtres, de plus en plus importantes, qui réagissent positivement à la réaction de Perls. La phosphatase alcaline est localisée dans le syncitiotrophoblaste et surtout dans la paroi du capillaire maternel. Cette activité phosphatasique d'apparition précoce se maintient pendant tout le développement placentaire, puis disparaît complètement en fin de gestation. La perte d'activité phosphatasique coïncide avec l'apparition, dans le placenta vrai, d'importantes granulations positives à la réaction de Perls, et probablement de nature ferrugineuse.

Les disques placentaires présentent pendant toute la gestation une grande richesse en RNA : les constituants pyrinophiles, sensibles à l'action de la ribonucléase sont, soit sous forme de fines granulations, soit en éléments ribonucléiques localisés dans les cellules épithéliales et en bordure des capillaires maternels. Lors de l'apparition du disque, l'activité phosphatasique est intense dans toute la zone de formation, intéressant même les couches de la paroi utérine sous-jacente. Par la suite, la réaction phosphatasique est positive dans toute la masse des disques. Près du partum, elle s'atténue fortement, et se localise uniquement dans la zone hilaire très hypertrophiée.

En résumé, dans le placenta vrai, l'activité phosphatasique se situe en début de gestation au niveau du syncitiotrophoblaste. La disparition de cette activité coïncide avec la désagrégation cellulaire, et le dépôt plus ou moins important de granules de nature ferrugineuse. Le disque placentaire, d'apparition plus tardive, révèle pendant toute la gestation une intense activité phosphatasique, qui se concentre près du partum dans la zone hilaire. L'hypertrophie morphologique, et l'activité histochimique des disques placentaires est remarquable à la fin de la gravidité alors que le placenta vrai est nettement involué et, semble-t-il, non fonctionnel.

L'évolution morphologique et histochimique suggère donc que placenta vrai et disques placentaires ont un rôle différent au cours de la gestation,

et jouissent chacun d'une activité physiologique distincte, et peut-être, supplétive. Il appartiendra à l'étude expérimentale de préciser la physiologie de ces deux formations dont l'organogenèse doit être approfondie.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) *Arch. Zool. Exp.*, 67, 1927, p. 291.

(2) *Z. Anat. Ent.*, 91, 1929, p. 292.

(3) *Acta Anatomica*, 32, 1958, p. 141.

(Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, route de Limoges, Poitiers, Vienne.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Hypophysectomie suivant de peu l'ovo-implantation chez la Ratte; maintien fonctionnel des corps jaunes et poursuite de la gestation grâce à de faibles doses d'œstradiol ou de testostérone.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Jacqueline Bouhours**, présentée par M. Robert Courrier.

Le bouchon vaginal indique le 1er jour de la gestation. L'hypophysectomie est inoffensive après le 11e jour [1], car une lutéotropine (LTH) placentaire maintient les corps jaunes (CJ) fonctionnels [2]. Plus précoce, elle interrompt la gestation; à cela deux remèdes : on peut stimuler les CJ avec une LTH hypophysaire [greffon hypophysaire [3] ou placentaire [4]]; si l'on s'adresse à la progestérone pour pallier la carence des CJ, leur sort dépend de la date de l'intervention; jusqu'au 6e jour, elle entraîne leur destruction « active » [5]; si elle est faite le 7e jour ou après, les CJ sont maintenus, d'abord non fonctionnels; au 13e jour ils s'hypertrophient et, dès lors, stimulés par la LTH placentaire, ils assurent seuls la poursuite de la gestation [6]. Puisqu'un CJ ne répond plus à LTH s'il en est privé plus de 24 h [7], le placenta doit sécréter, très tôt après la nidation, un facteur placentaire précoce (FPP) qui maintient les CJ sensibles à LTH, mais non réellement fonctionnels.

L'œstrogène seul ne maintient pas fonctionnel le CJ de la Ratte; mais, en présence d'une quantité donnée de LTH, indispensable, il en augmente le volume [7] et probablement la sécrétion de progestérone [8].

L'association du FPP (qui maintient les CJ aptes à redevenir fonctionnels) et de l'œstrogène (qui ne peut rien de plus qu'élever leur niveau fonctionnel) est-elle capable de susciter la sécrétion de progestérone ? Mais, entre les 7e et 13e jours, de faibles doses d'œstradiol s'attaquent directement aux nidations et les détruisent. La conversion probable de certains androgènes en œstrogène par divers types de CJ de la Ratte [[9], [10], [11]] offre un moyen de concilier une forte concentration d'œstrogène dans le CJ et un taux plasmatique inoffensif pour les nidations; d'où le large recours à la testostérone dans la présente Note.

Matériel et méthodes. — Les rattes, de souche Holtzman, sont traitées au plus tard jusqu'au 13e jour. La testostérone (ou son propionate, PT) et l'œstradiol (ou son benzoate) sont injectés sous la peau dans 0,25 ou 0,5 ml d'huile de sésame. Les nidations toujours présentes au moment de l'hypophysectomie, sont vérifiées le 11e ou le 12e jour; si alors elles sont belles, on les réexamine, en général le 15e jour. Toute intervention est suivie de l'injection de 0,75 mg de cortisone. La vacuité de la selle turcique est contrôlée à la loupe binoculaire.

Résultats. — Huit rattes reçoivent de l'huile de sésame (0,5 ml) à partir du 7e jour et sont privées d'hypophyse le 8e jour. Sept ont complè-

tement avorté le 11e jour; mais, inexplicablement, la dernière a des nidations normales au 15e jour, bien qu'elle ne porte aucun reste hypophysaire histologiquement évident.

1. Maintien par la testostérone. — 1° *Influence de la dose.* — Ici le traitement quotidien débute le 7e jour, la veille de l'hypophysectomie.

a. Avec le P. T. : Quatre femelles reçoivent 125 µg. Au 15e jour, toutes ont des dissociations fœto-placentaires (DFP) mais aucun fœtus vivant. [La dose de 100 µg a été nocive chez trois rattes intactes, puisque, au 13e jour, deux seulement ont des nidations qui n'évolueront pas.]

Sur six rattes ayant reçu 50 µg, cinq ont, au 15e jour, de beaux fœtus.

Quatre rattes ont reçu 20 µg. Les nidations sont, une fois, résorbées au 12e jour; le 15e jour, on trouvera deux fois de beaux fœtus, une fois des DFP.

b. Avec la testostérone : Trois rattes ont reçu 20 µg; une fois résorption complète au 12e jour, deux fois belles nidations au 15e jour.

Huit rattes ont reçu 10 µg; le 11e jour, sept ont de belles nidations; une mourra; au 15e jour, une a avorté, une a des DFP; les quatre autres ont de beaux fœtus.

Huit rattes ont reçu 5 µg; six ont avorté le 12e jour; des deux restantes, l'une a, au 15e jour, de beaux fœtus, l'autre a avorté.

2° *Rôle de la cadence des injections.* — Ici le traitement par le P. T. est limité aux 7e, 10e et 13e jours; l'hypophyse est enlevée le 8e.

Sur quatre rattes ayant reçu 50 µg, deux ont avorté le 12e jour; les deux autres ont de beaux fœtus le 16e jour. Six rattes ont reçu 20 µg; toutes ont avorté le 12e jour.

3° *Influence de l'hypophysectomie plus précoce* (7e *jour*), le traitement quotidien débutant le 6e jour.

Trois rattes ont reçu 50 µg de P. T. Au 15e jour, deux ont avorté, l'autre a deux fœtus normaux et neuf DFP.

Six rattes ont reçu 10 µg de testostérone. Au 11e jour, deux seulement ont encore des nidations, encore très belles au 15e jour.

Il semble que le maintien soit plus difficile si l'hypophysectomie est plus précoce; l'injection précoce de testostérone est inoffensive, puisque cinq femelles intactes recevant 10 µg de testostérone dès le 6e jour ont eu des gestations normales.

La testostérone (10 µg) est encore efficace si elle n'est commencée que le jour de l'hypophysectomie : sur quatre rattes privées d'hypophyse le 8e jour, deux ont avorté le 11e, mais deux ont de beaux fœtus le 15e.

4° *La testostérone utilisée n'est pas progestative.* — Cinq rattes reçoivent du 7e au 13e jour 50 µg de P. T.; la castration au 8e jour fait disparaître toute trace de nidations au 14e jour.

5° *La testostérone n'est pas lutéotrope chez des rattes non gestantes.* — Cinq rattes sont rendues pseudogestantes par stimulation mécanique

du col utérin le jour de l'œstrus (1er jour). Elles reçoivent 50 μg de P. T. du 7e jour au 11e jour; l'hypophyse est enlevée le 8e; du 8e au 11e jour, instillations vaginales de 0,5 μg d'œstradiol (dans 0,05 ml d'huile). Le vagin, prélevé au 12e jour, est toujours fortement kératinisé. Le même traitement a été appliqué à quatre rattes gestantes : leur vagin fortement mucifié témoigne du maintien fonctionnel des CJ.

2. Maintien par l'œstradiol. — Le traitement débute le 7e jour, précédant d'un jour l'hypophysectomie.

Six rattes ont reçu chaque jour 0,1 μg d'œstradiol. Au 11e jour, deux ont encore des nidations, réduites à des DFP le 15e jour.

Les expériences suivantes ont utilisé le benzoate d'œstradiol. Chez cinq rattes intactes, 0,5 μg jusqu'au 11e jour ont été peu nocifs : au 18e jour, trois ont 1, 5 et 10 fœtus vivants; les deux autres ont des DFP.

Sur trois hypophysectomisées, 0,5 μg aux 7e, 9e et 11e jours constitue une dose inadéquate : au 14e jour, une seule porte encore des DFP. 0,5 μg aux 7e, 9e et 11e jours alternant avec 0,25 μg les 8e et 10e jours permettent à deux rattes de conserver des placentas vivants le 14e jour. Cinq femelles ont reçu 0,5 μg les 7e et 8e jours; puis 0,25 μg jusqu'au 11e jour; au 14e jour, toutes ont de 1 à 13 nidations normales. Au 18e jour, deux ont des fœtus normaux, les autres des DFP.

Commentaires. — A doses modérées (exp. I, 1 *a*), la testostérone conserve, atténué, le pouvoir abortif qu'on lui connaît aux doses fortes, pourvu que l'ovaire soit présent ([12]). A petites doses, elle est un moyen simple et inédit de pallier les conséquences de l'hypophysectomie précoce. Les auteurs la croient active, parce que transformée en œstrogène dans le CJ : elle offre le moyen de réaliser une concentration d'œstrogène élevée dans le CJ et faible dans le plasma. Inutile d'attendre d'injections d'œstradiol une telle concentration différentielle; les doses de 0,5 et même 0,25 μg, déjà abortives, sont, sans doute, encore insuffisantes pour le CJ. Les résultats positifs obtenus avec le benzoate montrent quel rôle primordial l'œstradiol peut jouer dans le maintien des CJ après hypophysectomie précoce.

Pas plus que l'œstradiol, la testostérone (exp. I, 5) n'est lutéotrope dans ces conditions. Mais elle le devient dès la formation des placentas. En vérité, quel facteur doit-on tenir pour lutéotrope, l'œstrogène, le FPP ou les deux ?

Une LTH placentaire maintient les CJ fonctionnels après le 13e jour ([2]), même en l'absence d'œstrogène ([13]). Le FPP n'est-il que la LTH placentaire sécrétée en petites quantités ? ou bien en diffère-t-il ?

Où l'œstrogène agit-il ? au niveau du CJ en synergie avec le FPP ou bien sur le placenta en augmentant la sécrétion de FPP ? L'intérêt d'une concentration œstrogénique forte au niveau du CJ est en faveur d'un impact lutéal, mais n'exclut pas que l'œstrogène maintienne aussi la gestation par l'intermédiaire d'une stimulation des placentas jeunes

à sécréter une LTH. Voici posées de nombreuses questions. Reste aussi à éclaircir le rôle physiologique éventuel de l'œstrogène dans le maintien de la gestation normale entre les 7e et 13e jours.

(*) Séance du 23 novembre 1964.
(1) R. I. Pencharz et J. A. Long, *Amer. J. Anat.*, 53, 1933, p. 117.
(2) E. B. Astwood et R. O. Greep, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 38, 1938, p. 713.
(3) J. W. Everett, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 786.
(4) S. C. Averill, E. W. Ray et W. R. Lyons, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 75, 1950, p. 3.
(5) J. J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 707.
(6) J. J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2009.
(7) L. Desclin, *Endocrinologie sexuelle. Questions d'actualité* (*Rapports de la IIe Réunion des Endocrinologistes de langue française*, Masson, Paris, 1953).
(8) J. J. Alloiteau, *Biologie médicale*, 51, 1962, p. 250.
(9) R. L. Noble, *J. Endocrinology*, 1, 1939, p. 184.
(10) J. J. Alloiteau et G. Acker, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.
(11) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4469.
(12) M. Marois, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 822.
(13) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 277.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.*)

NUTRITION. — *Étude du renouvellement de la riboflavine et de son dépôt dans le sérum sanguin, les tissus et l'œuf de* Gallus gallus *L.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Blum** et **Raymond Jacquot** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Une expérience *in vivo* est consacrée aux conditions d'incorporation de la riboflavine marquée administrée *per os* aux flavoprotéines du sérum, du vitellus et de l'albumen; elle montre la double origine, tissulaire et alimentaire, de la vitamine B_2 contenue dans l'œuf. Des essais *in vitro* étudient les possibilités de remplacement de la riboflavine liée aux flavoprotéines par la riboflavine libre. De ce point de vue, le comportement des humeurs (sérum, vitellus, albumen) diffère de celui des broyats d'organes, le magnum occupant une situation particulière.

Nous avons précédemment montré, chez la Poule pondeuse en carence B_2, qu'une partie des réserves tissulaires de riboflavine pouvait être mobilisée pour assurer la ponte ([2]) et que le transfert se faisait non pas sous forme de vitamine libre, mais à l'état de flavoprotéines ([3]). Ces observations posent le problème du sort de la riboflavine alimentaire : est-elle directement incorporée à l'œuf ou doit-elle être d'abord fixée dans les tissus? Nous avons tenté de le résoudre en utilisant la riboflavine marquée au ^{14}C.

Expérience in vivo. — Dix-huit poules Rhode × Wyandotte disposent *ad libitum* d'un régime subcarencé en riboflavine (85 µg par 100 g), mais complet et équilibré par ailleurs. Tous les matins, chaque poule reçoit une capsule gélatinisée contenant 400 µg de riboflavine radioactive ([5]). Pendant 31 jours on sacrifie les animaux à intervalles définis, le sacrifice initial se situant 24 h après la première administration de radiovitamine. On dose la riboflavine totale (marquée ou non) dans les tissus maternels (foie, sérum, muscle) et dans l'œuf pondu (vitellus, albumen) par la méthode microbiologique de Snell et Strong ([4]). Sur les mêmes extraits aqueux on évalue la quantité de riboflavine marquée par des mesures de radioactivité. Le calcul du rapport riboflavine marquée/riboflavine totale permet de connaître la vitesse de renouvellement de la vitamine B_2 dans les tissus et de dépôt dans l'œuf. Le tableau I en donne les valeurs.

L'œuf pondu 24 à 36 h après la première administration de riboflavine marquée ne contient pas de radioactivité alors qu'on en trouve en faible quantité dans les tissus de la poule. Cela signifie que la riboflavine était préalablement déposée, ou emmagasinée en vue de son dépôt, dans l'œuf. On sait que l'ovulation a lieu 26 h environ avant la ponte : l'absence de vitamine marquée signifie donc pour le vitellus qu'il ne reçoit aucun apport supplémentaire de riboflavine durant son transit dans l'oviducte. Quant à l'albumen, ce résultat corrobore nos conclusions antérieures : toute la riboflavine du blanc d'œuf se trouve déjà emmagasinée dans le magnum avant d'être sécrétée avec les protéines ([2]). De par la lente formation du vitellus et le rôle d'organe de réserve joué par le magnum, il

TABLEAU I.

Valeur du rapport $\frac{\textit{riboflavine marquée}}{\textit{riboflavine totale}} \times 100$ *en fonction du temps après la première administration de vitamine radioactive.*

	Temps écoulé (jours).					
	1.	2.	5.	10.	22.	31.
Poule :						
Foie.........	5	9	24	36	47	46
Sérum.......	3	16	22	30	44	44
Muscle.......	4,5	6,5	12	31	50	47
Œuf pondu :						
Vitellus......	0	2	11	27	42	–
Albumen.....	0	6	19	33	46	–

faut un certain temps de latence avant d'arriver à un équilibre isotopique entre les tissus de la poule et les constituants de l'œuf. Dans nos conditions expérimentales (administration quotidienne de riboflavine marquée), cet équilibre se réalise entre 5 et 10 jours. C'est dire qu'il n'y a pas de compartiment étanche pour la vitamine B_2; la riboflavine alimentaire et la riboflavine tissulaire sont conjointement introduites dans l'œuf suivant leur disponibilité et en fonction des besoins compétitifs entre les tissus maternels et la ponte.

Expérience in vitro. — La riboflavine du sérum sanguin, du vitellus et de l'albumen n'est pas dialysable, ce qui implique une liaison avec des grosses molécules sous forme de flavoprotéines ([3]). Ce caractère permet-il ou non un échange *in vitro* entre la riboflavine liée des humeurs et la riboflavine libre en solution? Pour le savoir, on ajoute au sérum sanguin de la poule, au vitellus et à l'albumen de l'œuf, une solution concentrée de riboflavine marquée (100 μg pour 3 à 5 μg de vitamine « froide » originelle); après incubation de 24 h au réfrigérateur, on procède à une dialyse de 4 jours pour éliminer toute la riboflavine libre et ne garder que la vitamine liée qu'on dose sous ses deux formes : riboflavine totale et riboflavine marquée. Les résultats obtenus avec les trois humeurs (sérum, vitellus, albumen) sont très voisins : la riboflavine non radioactive qui préexistait sous forme liée est remplacée par la riboflavine radioactive. Il y a donc échange entre la vitamine liée et la vitamine libre en solution et, dans nos conditions, cet échange est total.

Le même traitement appliqué à des broyats d'organes donne des résultats entièrement différents. Le tableau II montre qu'une fraction importante de la riboflavine des broyats devient dialysable et qu'en outre la riboflavine retrouvée après dialyse n'est pas radioactive.

La rétention tissulaire de riboflavine sous forme de flavoprotéines est donc conditionnée par l'intégrité de la structure morphologique. Le comportement du magnum diffère, cependant, de celui des autres organes

TABLEAU II.

Teneurs en riboflavine (microgrammes par gramme frais).

Broyats.	Avant dialyse (méthode microbiologique : riboflavine totale).	Après dialyse (méthode microbiologique : riboflavine totale).	(Radioactivité.)
Foie	23,3	4,3	0
Muscle	1,9	0,9	0
Utérus	3,0	1,3	0
Isthme	3,2	1,4	Traces
Magnum	7,5	14,5	11,3

étudiés. Il est capable de fixer *in vitro* de la riboflavine libre et de la conserver sous une forme non dialysable, ce qui conduit à penser que normalement les flavoprotéines du magnum sont insaturées comme le sont les flavoprotéines de l'albumen ([3]). Nous avons pu calculer la capacité de fixation de la vitamine B_2 par le magnum et, partant, la quantité de flavoprotéines qu'il peut stocker. La valeur moyenne trouvée sur cinq poules correspond à 359 μg de riboflavine; c'est l'équivalent de 50 g d'albumen, soit nettement plus que le contenu en blanc d'un seul œuf. Ainsi se trouve pleinement confirmé le rôle que joue le magnum comme organe de réserve de la vitamine B_2.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) Avec la collaboration d'Isabelle Macaire.

([2]) J. C. BLUM et R. JACQUOT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2667.

([3]) J. C. BLUM et Y. JACQUOT-ARMAND, *Ann. Nut. Alim.* (sous presse).

([4]) E. E. SNELL et F. M. STRONG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, 1939, p. 346.

([5]) Les Docteurs Cartigny et Mainguy des Établissements Hoffmann-Laroche, nous ont fourni la riboflavine radioactive utilisée dans cet essai.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Station de Recherches Avicoles du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Les chaînes réactionnelles qui provoquent et maintiennent les contacts trophallactiques chez les guêpes sociales.* Note (*) de M. **Hubert Montagner**, présentée par M. Robert Courrier.

Les contacts trophallactiques qui apparaissent comme un des fondements de la vie sociale chez les insectes ont toujours préoccupé les biologistes. Mais on ne sait toujours pas comment se déroulent les échanges de nourriture et quels sont les rôles exacts joués par les pièces buccales et les différents éléments sensoriels mis en jeu. Nous avons entrepris d'éclaircir ces aspects constants et fondamentaux de la vie sociale chez les guêpes du genre *Vespa*. Pour cela, nous avons filmé systématiquement, en vitesse accélérée, de nombreuses séquences trophallactiques en fonction de l'âge, de la dominance et de la caste des partenaires. L'analyse des films a été faite image par image.

Dans cette première Note, nous n'exposerons que le schéma général des relations sensorielles dont la structure est pratiquement constante dans toute trophallaxie, lorsque la donneuse n'est pas gavée et ne régurgite pas spontanément, sans être l'objet de stimulations antennaires et palpaires précises. Pour la clarté de l'exposé, nous avons choisi des individus de dominance voisine, alors que la solliciteuse adopte d'emblée une posture couchée pour faire régurgiter la partenaire; nous éliminons ainsi les postures ou comportements accessoires qui se produisent entre individus très éloignés l'un de l'autre dans la hiérarchie sociale.

Nous avons d'abord analysé avec soin les mouvements d'antennes et de palpes des deux individus en présence; dans un deuxième temps, nous les avons rapportés aux zones stimulées et aux phases réactionnelles qui les déclenchent. Par convention, nous avons attribué à chaque antenne une dénomination pratique qui tient compte de sa position par rapport à la jonction des mandibules (*fig.* 1). Bien que les chaînes réactionnelles soient continues, nous les avons fractionnées pour mieux aider le lecteur à les comprendre. En outre, nous avons établi un schéma général des stimulations et des réponses des deux partenaires (*fig.* 2).

a. L'antenne externe de la solliciteuse (que nous avons appelée AE pour des commodités d'exposé) est sans cesse en mouvement et vient balayer de façon bien ajustée l'espace intermandibulaire de la donneuse. C'est elle qui est responsable du déclenchement de la régurgitation, la stimulation portant essentiellement sur les glosses, les paraglosses et la languette supérieure du labre. La quantité de substances liquides régurgitées est d'autant plus importante que la stimulation dure plus longtemps.

b. Dès son origine, « la caresse » de AE déclenche des réactions en chaîne remarquablement synchronisées :

— L'antenne interne de la solliciteuse abandonne tout contact avec la

jonction mandibulaire (contrôle mécanique et sensoriel des substances régurgitées) et avec les palpes labiaux et maxillaires (maintien d'un état stimulant de la donneuse, nécessaire pour sauvegarder le contact entre les deux partenaires, en l'absence des stimulations de AE). C'est probablement un simple mouvement d'accompagnement musculaire de AE.

— La donneuse rabat son antenne gauche vers la jonction mandibulaire : cette réaction est orientée essentiellement vers une recherche de contact avec AE. Lorsque les deux partenaires sont très proches l'un de l'autre dans la hiérarchie sociale, elle est déclenchée par le simple contact de AE avec l'antenne droite de la donneuse; sinon, il faut que la stimulation atteigne une certaine intensité dans l'espace intermandibulaire de cette dernière. La rapidité de réponse de la donneuse est donc fonction du rapport de dominance qui existe entre les deux individus.

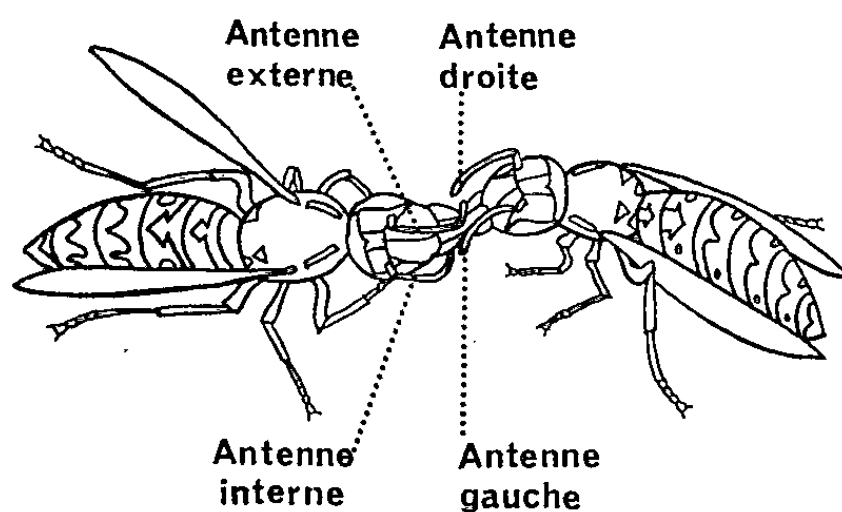


Fig. 1. — Postures de deux ouvrières de guêpes *Paravespula vulgaris* au cours d'un contact trophallactique.

c. La poursuite de la stimulation exercée par AE provoque le retour rapide à la jonction de l'antenne interne : elle se met en position de contrôle de la régurgitation. AE arrive ainsi au contact de l'antenne gauche de la donneuse dont il convient de rappeler qu'elle avait déclenché le rabattement. Ces deux antennes restent accolées pendant quelques 1/50e de seconde et c'est souvent à ce moment que se joue le maintien de la trophallaxie. Deux possibilités se présentent :

— Si la donneuse conserve la pression de son antenne à l'encontre de AE, on aboutit le plus souvent à une rupture du contact trophallactique;

— Si la « caresse » de AE peut se dérouler normalement, sans que la donneuse ne s'y oppose par un refus de dominance, elle est toujours efficace : elle renforce la régurgitation ou en déclenche une nouvelle. L'arrivée et l'intensité des substances liquides régurgitées sont étroitement contrôlées par l'antenne interne qui reste constamment à la jonction.

d. Le début de la régurgitation déclenche une autre série de réactions en chaîne :

— L'antenne gauche de la donneuse se déplie latéralement, quittant ainsi tout contact avec AE; puis elle adopte une posture immobile, légèrement pointée vers la surface du rayon;

— AE reste courbée sur le bord mandibulaire gauche de la donneuse, son extrémité surplombant le flot de nourriture régurgitée. L'étude histologique de l'antenne nous a fait découvrir, après Vögel ([1]), l'existence d'un grand nombre de « sensilla basonica » à l'endroit de la courbure : il est donc probable que AE exerce alors un contrôle olfactif de la régurgitation. Exactement dans le même temps, l'antenne interne effectue des mouvements de va-et-vient à la jonction, exerçant non seulement un contrôle

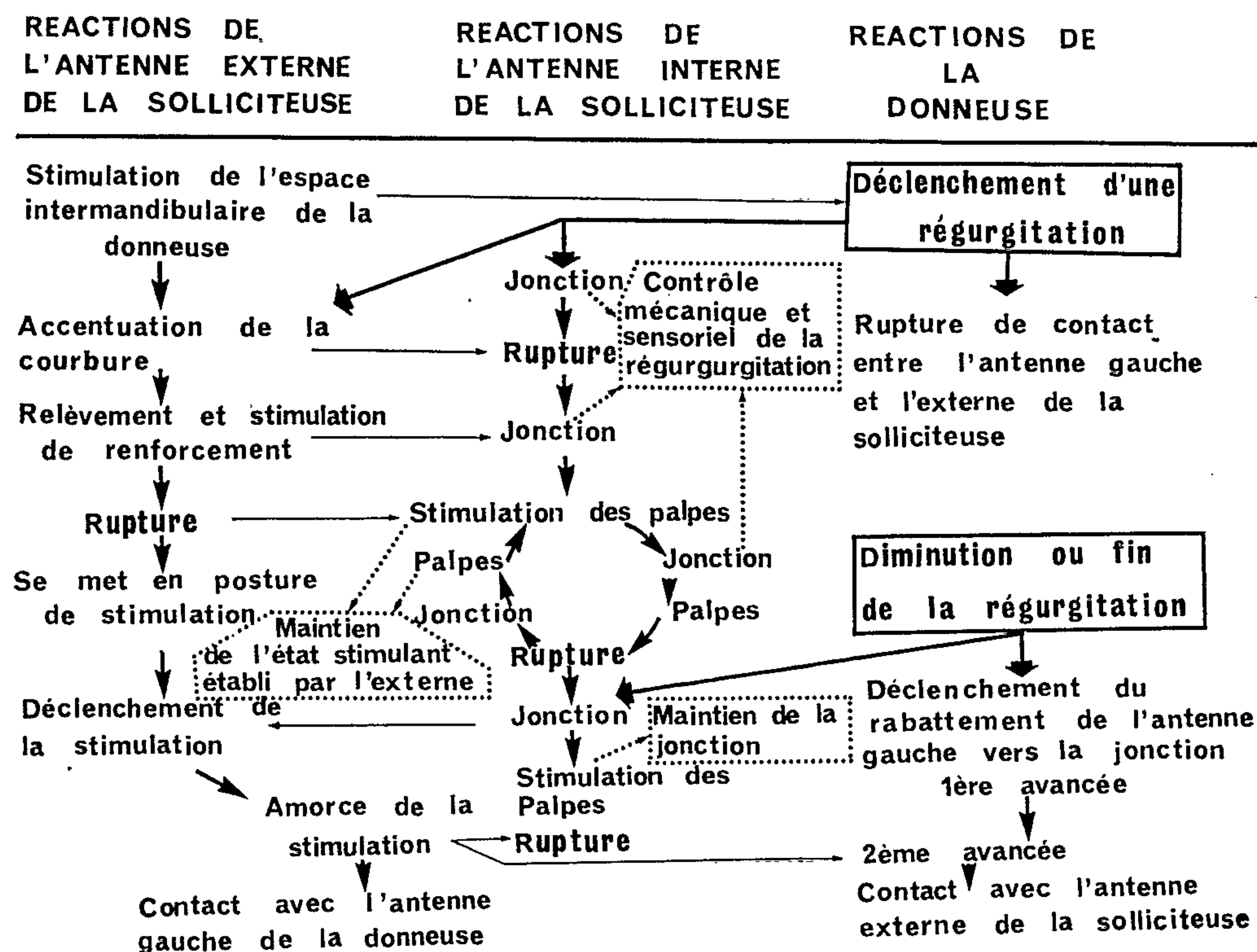


Fig. 2. — Schématisation des phases réactionnelles qui déclenchent et maintiennent les contacts trophallactiques entre les ouvrières de guêpes du genre *Vespa*.

Mouvements antennaires induits par le début ou la fin de la régurgitation de substances liquides à partir du jabot de la donneuse.

Déplacements effectifs des antennes des deux partenaires.

Réactions induites par les stimulations antennaires elles-mêmes.

Signification des réactions antennaires.

similaire de celui de l'autre antenne, mais ~~aussi un~~ rôle quantitatif plus précis puisqu'elle s'accole franchement au flot de substances régurgitées.

c. La régurgitation étant assurée, AE amorce un redressement vers l'extérieur, quitte tout contact avec la donneuse et va se remettre en posture de stimulation. Avec une synchronisation parfaite, l'antenne interne vient se mettre au contact des palpes et maintient l'état stimulant de la donneuse, établi par AE : le contact trophallactique est ainsi sauvegardé.

Pendant toute la séquence où AE n'est plus en contact avec la donneuse, on assiste à un cycle de déplacements bien ordonnés de l'antenne interne, que nous avons figurés sur la figure 2.

f. En l'absence des stimulations de AE, la régurgitation se termine, ce qui déclenche les réactions suivantes :

— l'antenne interne de la solliciteuse est aussitôt renseignée sur la diminution ou la fin de la régurgitation, puisqu'elle en contrôle étroitement le débit : AE est ainsi avertie de la nécessité d'une nouvelle stimulation qu'elle déclenche immédiatement selon le processus décrit plus haut;

— l'antenne gauche de la donneuse amorce un rabattement vers la jonction, mais s'immobilise à mi-chemin : comme nous l'avons vu, c'est la stimulation de AE qui provoque son avancée décisive vers les mandibules.

g. Le cycle des stimulations et des réponses est ainsi bouclé. Mais lorsqu'un certain seuil d'épuisement du jabot est atteint, l'antenne gauche se rabat brusquement à la jonction, avant que la stimulation de AE ait pu se déclencher : c'est un signal de rupture du contact trophallactique. L'antenne interne de la solliciteuse perçoit immédiatement cette réaction et se porte au contact des palpes en attendant la « caresse » de AE qui, avertie, va se courber et stimuler l'espace intermandibulaire de la donneuse. La jonction des deux insectes peut ainsi être prolongée pendant deux ou trois cycles, ou même davantage si la solliciteuse est nettement dominante, mais se trouve généralement rompue de cette façon.

Plusieurs conclusions se dégagent déjà de cette étude. En particulier, il faut noter que la régurgitation de substances liquides à partir du jabot de la donneuse n'est pas forcément continue. Elle est renforcée ou déclenchée par des stimulations précises et bien adaptées : l'antenne externe de la solliciteuse est responsable du déclenchement de la régurgitation, ou de son renforcement; l'antenne interne permet à tout moment de maintenir le contact interindividuel par des stimulations adaptées des palpes de la donneuse; en outre, elle joue un rôle prépondérant dans le contrôle mécanique et sensoriel des régurgitations; la donneuse réagit en fonction des stimulations de la solliciteuse, puis de ses propres capacités de régurgitation, lorsque son jabot se vide.

Nous avons donc montré que le contact trophallactique entre deux ouvrières de guêpe résulte d'une succession de stimulations sensorielles et de réponses bien adaptées, synchronisées au 1/50e de seconde près. Il peut déjà être considéré comme une intercommunication d'expression tactile entre les deux partenaires.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) R. Vögel, *Z. Wiss. Zool.*, 120, 1923, p. 281-324.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, 15, place Carnot, Nancy.*)

BIOLOGIE. — *Le rôle des corps allates dans la formation des castes de* Calotermes flavicollis. Note (*) de M. **Daniel Lebrun**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La colonie de *Calotermes flavicollis* se compose, en grande majorité, de larves et de nymphes. Il s'y ajoute les individus ayant achevé leur développement, soldats et sexués, qui constituent les deux castes typiques.

Les soldats forment la caste la plus originale de la colonie. L'idée de la prédisposition de certaines larves à cette destinée est maintenant abandonnée. Les larves venant d'éclore sont en tous points identiques; seules, les circonstances externes, à un stade de leur développement plus ou moins avancé, les déterminent dans une caste ou dans une autre ([1]).

La voie imaginale est celle où s'engagent, dans les conditions naturelles, la plupart des larves. Des imagos essaimants est issu le couple fondateur des colonies de *Calotermes.*

Une deuxième caste de sexués n'apparaît qu'en cas de disparition du couple fondateur. Ces sexués de remplacement ou *sexués néoténiques* sont issus de larves qui acquièrent précocement la maturité génitale.

Parmi les larves et les nymphes se distinguent des individus de grande taille, bien que dépourvus de fourreaux alaires; ces larves âgées ou *pseudergates* forment une caste beaucoup moins tranchée que celles des sexués et des soldats. Les pseudergates, dont le développement est arrêté momentanément, interviennent dans la régulation de la colonie.

A chaque phase de l'évolution de la colonie, les pseudergates jouent un rôle essentiel. Leur développement peut reprendre et les transformer en imagos; ils donnent aisément des néoténiques et ont la faculté d'évoluer en soldats ([2]).

Le milieu social constitué par la colonie entière détermine ces transformations. Nous savons que le développement individuel est contrôlé par des hormones; il en est de même de la colonie dont la physionomie spécifique, c'est-à-dire la répartition de ses éléments en castes, est également contrôlée par des mécanismes hormonaux.

Dès 1957, P.-P. Grassé émet l'hypothèse que les corps allates interviennent dans la formation des soldats. En 1958 ([3]), puis en 1960 ([4]) en collaboration avec A. Springhetti, M. Lüscher induit, en implantant des corps allates de sexués dans des larves et des pseudergates, des mues de soldat blanc et d'intercaste.

Dans ce travail, nous précisons le rôle des corps allates dans le déterminisme des castes.

— Les sujets d'expériences et les témoins sont des pseudergates, d'origine et d' « âge » à l'intérieur de la mue, connus. Nous avons, en effet,

choisi des pseudergates tous issus de nymphes à longs fourreaux alaires dont la mue régressive a été observée.

Nous avons opéré 70 pseudergates qui ont reçu chacun une paire de corps allates. A ce jour, 54 individus ont mué et nous avons contrôlé un nombre au moins équivalent de témoins, pendant toute la durée des expériences. Les témoins ont subi pour la plupart des mues de néoténie; quelques mues banales, non sexuelles, ont été enregistrées mais aucun soldat-blanc n'est apparu. Les mues des pseudergates opérés se distinguent de celles des témoins et attestent l'influence des corps allates implantés.

— Les corps allates de sexués néoténiques, ayant mué le jour même, ou « âgés » de 1 à 10 jours, ont été transplantés chez des pseudergates en début d'intermue. L'implantation a été réalisée dans les deux premiers jours qui ont suivi la mue régressive. Les mues de 16 animaux opérés diffèrent totalement de celles des témoins; elles ont donné, en effet, huit soldats-blancs et huit intercastes mais aucun néoténique ou pseudergate.

— L'implantation à des *Calotermes* de glandes de mue de Blattes déclenche la mue de soldats [5]. Cette non-spécificité des glandes de mue de Blattes et de Termites sous a amené à transplanter des corps allates de Blattes et à en analyser éventuellement les effets. Des pseudergates ayant mué le jour même de l'opération ou 1 à 2 jours avant ont reçu une paire de corps allates de Blattes gestantes. A la dissection, les corps allates ont été retrouvés intacts et généralement irrigués de trachéoles issues du corps adipeux. Là encore, la greffe a induit des types de mues non rencontrées chez les témoins. Les mues de 38 opérés se répartissent en 6 mues de soldat-blanc, 9 mues d'intercaste et 23 mues de néoténie. La pigmentation oculaire des néoténiques est généralement faible; 9 d'entre eux en étaient dépourvus. Les intercastes étant des animaux engagés vers la forme soldat, 39 % des pseudergates opérés ont donc été induits à se différencier dans cette voie.

En résumé, l'apparition des soldats et des intercastes caractérise exclusivement les mues consécutives à la transplantation de corps allates de sexués. Le pourcentage qui est de 39 % avec les hétérogreffes passe à 100 % avec les homogreffes. Ces résultats permettent d'avancer que chez *tout pseudergate*, en début d'intermue, la greffe de corps allates de sexués néoténiques, mâles ou femelles, induit la forme soldat.

— Les intercastes se caractérisent par l'allongement de la tête et des mandibules; d'autre part, la mandibule gauche a, comme le soldat-blanc, trois dents marginales. Ces animaux sont tous engagés vers la forme soldat mais à des degrés divers. Chez la plupart, l'allongement important de la tête et des mandibules traduit une tendance soldat-blanc marquée. L'accroissement est parfois très faible et la forme soldat seulement décelée par les trois dents marginales de la mandibule gauche. Les mandibules

hypertrophiées restent dures et permettent encore aux intercastes de triturer le bois et de s'alimenter. La forme larvaire peut être conservée ou bien faire place à la « néoténisation » (tractus génital stimulé, développement de la plaque génitale avec disparition des styles chez la femelle). Ces indices de la sexualisation sont présents chez certains intercastes mâles et femelles, qui, de ce fait, sont des formes de transition entre les soldats-blancs et les néoténiques. Nous les désignerons par le symbole *SB-N*. Une de ces formes intermédiaires présentait avant de muer, une pigmentation des yeux, caractéristique chez les prénéoténiques.

Chez d'autres intercastes, la forme soldat s'est trouvée partiellement réalisée sans manifestation de néoténie; la forme soldat y est engagée indépendamment de toute sexualisation. Nous désignerons ces formes de transition entre les pseudergates et les soldats-blancs par le symbole *PE-SB*.

— Ces résultats confirment le rôle des corps allates déjà étudié par M. Lüscher (1950) puis par M. Lüscher et A. Springhetti (1960) dans la formation des soldats de *Calotermes*. Ils permettent d'affirmer que *tout pseudergate* évolue en soldat, s'il reçoit au début de son intermue une implantation de corps allates de sexués. Dans les colonies expérimentales en équilibre, la néoténie ne perturbe pas la marche de la différenciation et la forme soldat est le plus souvent pleinement réalisée. Dans les colonies naturelles, d'ailleurs, les intercastes sont extrêmement rares et les types obtenus dans nos expériences encore jamais rencontrés dans la nature.

Les corps allates dont l'hypertrophie au moment de la mue de néoténie est probablement en rapport avec l'activité reproductrice peuvent, par contre, au début de l'intermue, engager le développement vers une caste toute différente et de surcroît neutre. Cette double action met en lumière l'importance de l'état physiologique du receveur à un moment donné de l'intermue. L'animal passe d'abord par une période sensible, période de « réactivité », puis la mue vient sanctionner un état de différenciation établi pendant cette période, située au début de l'intermue.

Il semble, d'autre part, que des hormones distinctes interviennent, d'une part lors de la sexualisation ([6]) et, d'autre part, dans la formation des soldats. En effet, chez la Blatte vivipare, *Leucophæa maderæ*, le port de l'oothèque bloque la fonction gonadotrope des corps allates ([7]); cependant, chez une forme voisine, *Periplaneta*, les corps allates de femelles gestantes conservent la faculté de provoquer la différenciation en soldat. De nouvelles expériences apparaissent nécessaires, dans ce cas, pour établir la distinction entre les hormones des corps allates.

Conclusion. — Le développement, chez les Termites, obéit à un déterminisme social. Le contrôle de la société sur le développement individuel de ses membres doit s'exercer par l'intermédiaire des corps allates. Ces organes émettent des hormones de différenciation non spécifiques, qui, dans une espèce déterminée, induisent le polymorphisme. Les pseudergates

apparaissent particulièrement aptes à se différencier et jouent ainsi un grand rôle dans la réalisation du polymorphisme de la colonie de *Calotermes flavicollis*.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) P.-P. GRASSÉ, *Ordre des Isoptères ou Termites. Traité de Zoologie*, Masson, Paris, 9, 1949, p. 409-504.
(2) P.-P. GRASSÉ et C. NOIROT, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 219.
(3) M. LÜSCHER, *Rev. suisse Zool.*, 65, 1958, p. 372-376.
(4) M. LÜSCHER et A. SPRINGHETTI, *J. Inst. Physiol.*, 5, nos 3-4, 1960, p. 190-212.
(5) D. LEBRUN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3487.
(6) C. NOIROT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 743.
(7) F. ENGELMANN, *J. Inst. Physiol.*, 1, 1957, p. 257-278.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Faculté des Sciences, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Féminisation des genitalia externes des intersexués triploïdes de* Drosophila melanogaster *Meig. sous l'action d'une température élevée. Mise en évidence d'une phase sensible au cours du développement.* Note (*) de Mlle **Ginette Laugé**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La présente Note a pour but l'étude de l'action d'une température élevée (27°), sur les genitalia externes des intersexués triploïdes de *Drosophila melanogaster*. Les intersexués sont soumis à cette température pendant 24 h à divers âges de leur développement. L'observation directe, l'analyse statistique, la représentation graphique montrent que la féminisation des genitalia externes est maximale lorsque le traitement est appliqué au cours du deuxième stade larvaire.

La température d'élevage influe sur l'expression des caractères sexuels externes et internes des intersexués triploïdes de *Drosophila melanogaster* [(1), (2)]. En particulier les genitalia externes subissent une féminisation d'autant plus importante que la température d'élevage est plus élevée. J'ai déjà précisé ce phénomène en suivant les variations qui apparaissent chez les intersexués répartis en sept classes différentes :

— Classes I, II, III, à genitalia mâles de moins en moins développés.
— Classes V, VI, VII, à genitalia femelles de plus en plus développés.
— Classes IV, très hétérogène, qui peut elle-même être subdivisée en trois sous-classes :
  — IV *a*, individus ayant les deux types de genitalia plus ou moins développés.
  — IV *b*, individus sans genitalia ni mamelon indifférencié.
  — IV *c*, individus sans genitalia, mais avec un mamelon indifférencié.

Il était intéressant de voir si les caractères sexuels externes réagissaient toujours de la même façon à une température élevée appliquée à différents moments du développement. Bergerard a en effet montré que chez *Carausius morosus* il existe, pour ces caractères, une période sensible qui se situe au cours de la vie embryonnaire (3).

Les souches utilisées, conservées à 25°, sont celles qui ont déjà servi à notre Note précédente (2). Les femelles vierges sont portées à 20° et fécondées à cette température. Elles donnent une descendance qui est gardée à 20° à l'exception du temps de passage à une température supérieure destinée à établir un choc thermique. Cette température (27°) est appliquée pendant 24 h à divers âges du développement (embryon, larve, pupe). Les intersexués adultes sont alors répartis d'après les critères définis, ci-dessus.

Pour l'analyse statistique des résultats qui portent sur plus de 6 000 intersexués (4), les fréquences observées ont été groupées en un tableau de contingence comportant neuf colonnes correspondant aux divers types d'individus, classés suivant leurs caractères sexuels externes, et 15 lignes correspondant aux chocs thermiques. Ce tableau fournit un χ^2 d'hétérogénéité de 921, 62 pour 112 degrés de liberté. Il convenait

donc de subdiviser ce χ^2 pour déterminer d'une part si l'hétérogénéité de l'ensemble ne provenait pas de l'existence d'une phase sensible, et d'autre part si toutes les catégories d'intersexués étaient également affectées. Cette subdivision a été faite à partir de deux séries d'hypothèses : l'une concerne les classes d'intersexués, l'autre les âges auxquels sont appliqués les chocs thermiques.

Dans la première série d'hypothèses, les classes à caractères mâles et celles à caractères femelles sont rassemblées de façon indépendante, ce qui permet de distinguer trois groupes : I-II-III, IV *a-b-c*, V-VI-VII (hypothèse A_1). Puis, afin de préciser de façon plus stricte la féminisation des genitalia externes, les sept classes sont regroupées de la façon suivante : I-II-II, IV *a-b-c*-V, VI-VII (hypothèse A_2). En effet, dans les classes VI et VII, contrairement à la classe V, les intersexués ont un ovipositeur aussi développé que les véritables femelles ([2]).

Dans la deuxième série d'hypothèses, les stades de développement : embryon, larves 1, 2, 3 (l_1, l_2, l_3), et pupe, ont d'abord été distingués entre eux (hypothèse B_1). Puis l'analyse a été poursuivie (hypothèse B_2) afin de voir si l'hétérogénéité de l'ensemble dépend du deuxième stade larvaire au début duquel apparaît le disque génital femelle ([5]). Enfin une troisième hypothèse (B_3) a été faite afin de voir si cette hétérogénéité est également affectée par les traitements aux stades l_1 et l_3.

Les résultats d'analyse, groupés dans le tableau ci-dessous, montrent que :

1° Quelle que soit l'hypothèse relative aux âges auxquels sont appliqués les chocs thermiques, l'hypothèse A_2 explique nettement mieux l'hétérogénéité entre classes que l'hypothèse A_1. Cela signifie que les intersexués de la classe V à genitalia femelles plus ou moins développés se comportent différemment de ceux des classes VI et VII à ovipositeur complet.

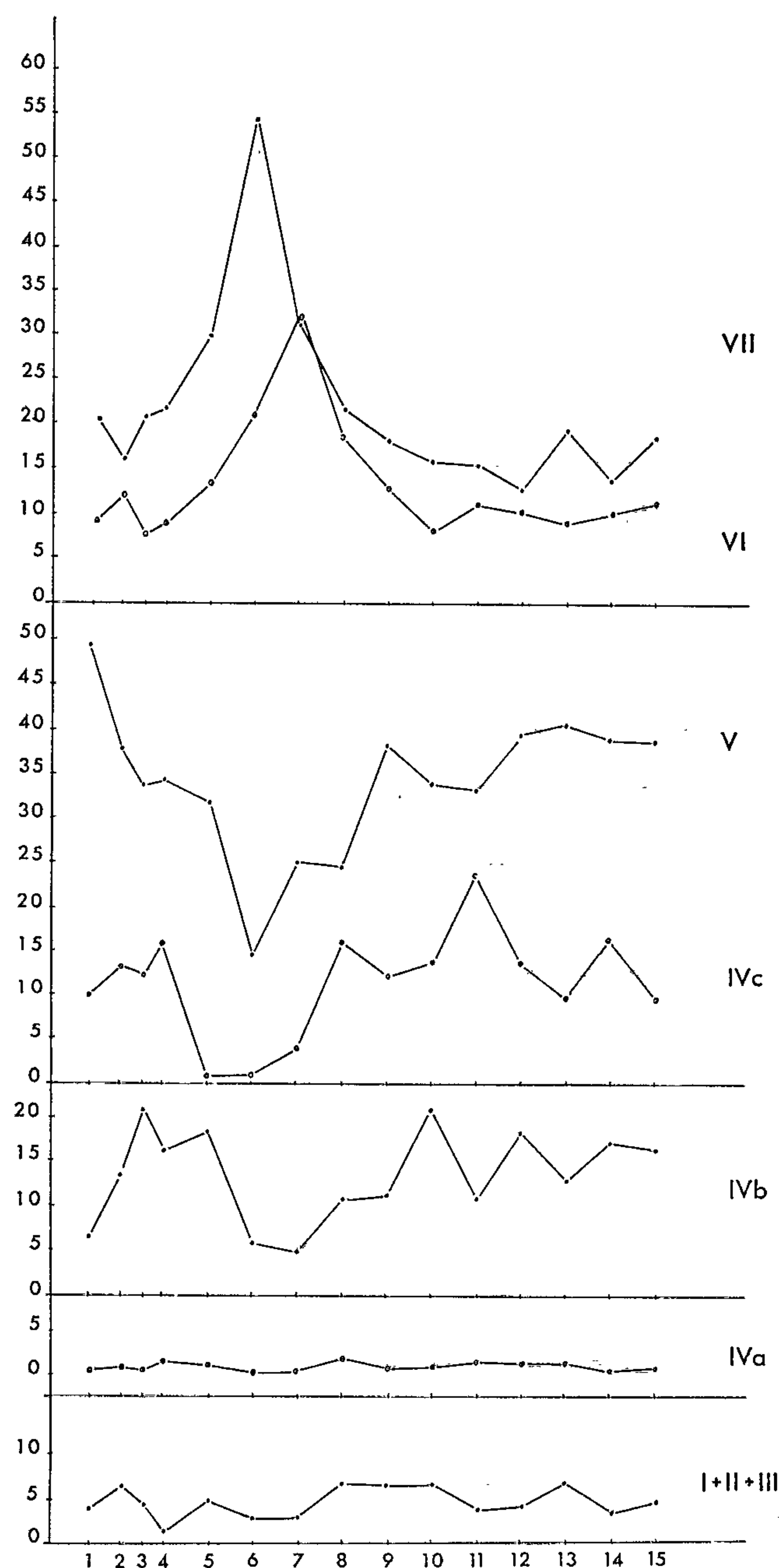
Valeurs des χ^2 d'hétérogénéité obtenus à partir des différentes hypothèses.

				Hypothèses.			
				A_1. — I, II, III/IV/ V,VI, VII.		A_2. — I, II, III/IV, V/ VI, VII.	
		921,62	(112) (*)	289,73	(28)	**604,85**	(28)
Hypothèses.	$\frac{B_1}{E/L_1/L_2/L_3/P}$ ...	582,13	(32)	205,14	(8)	**531,36**	(8)
	$\frac{B_2}{E.L_1.L_3.P/L_2}$ ...	**508,72**	(8)	**175,67**	(2)	**495,38**	(2)
	$\frac{B_3}{E.P/L_1.L_3/L_2}$ ...	532,29	(16)	178,49	(4)	**512,63**	(4)

(*) Les degrés de liberté sont indiqués entre parenthèses.

2° En ce qui concerne les âges auxquels sont appliqués les chocs thermiques, la majeure partie de l'hétérogénéité entre stades se situe au

niveau du contraste entre le stade l_2 et tous les autres stades réunis, puisque les huit degrés de liberté correspondants fournissent la plus grande



Polygones de fréquence des différentes classes d'intersexués en fonction des âges auxquels sont appliqués les chocs thermiques.

partie du χ^2 d'ensemble. Le fait que l'hypothèse supplémentaire B_3 n'augmente pas considérablement le χ^2 obtenu à partir de l'hypothèse B_2 signifie que l'effet marginal sur les stades l_1 et l_3 est très faible.

On aboutit aux mêmes conclusions lorsque les deux séries d'hypothèses sont testées simultanément : la combinaison A_2B_2 explique la majeure partie de l'hétérogénéité car elle fournit un χ^2 de 495,38 pour deux degrés de liberté seulement.

Ainsi, le phénomène de féminisation des genitalia externes atteint sa valeur maximale lorsque le traitement thermique (27° pendant 24 h) est appliqué au cours du deuxième stade larvaire. Ce phénomène intéresse les classes IV et V qui tendent à disparaître au profit des classes VI et VII.

Représentation graphique. — La construction des polygones de fréquence en fonction des âges auxquels sont appliqués les chocs thermiques illustre les résultats fournis précédemment par l'analyse statistique. Elle suggère en outre que les individus de la classe IV ne réagissent probablement pas de façon homogène : la sous-classe IV *a* (individus présentant les deux types de genitalia) paraît réagir de manière analogue aux classes I-II-III (classes à caractères mâles) dont la fréquence ne semble pas affectée par le traitement à 27° lors du deuxième stade larvaire. Étant donné le nombre peu élevé d'individus de la sous-classes IV *a*, il semble difficile de confirmer cette hypothèse par un test véritable.

Conclusion. — Les intersexués triploïdes de *Drosophila melanogaster* présentent, pour la féminisation de leurs genitalia externes sous l'action d'une température élevée (27° pendant 24 h), une phase de sensibilité maximale lorsqu'ils sont soumis à ce traitement au cours du deuxième stade larvaire. L'analyse du phénomène a montré que les intersexués à genitalia femelles plus ou moins développés se comportent de la même manière que les intersexués sans genitalia : leur fréquence diminue lorsque le traitement est appliqué pendant le deuxième stade larvaire, alors que celle des intersexués à ovipositeur complet augmente. Ce traitement ne paraît pas affecter la proportion d'intersexués à genitalia mâles.

Une étude est actuellement en cours pour savoir s'il existe des modifications parallèles au niveau des gonades, des genitalia internes et des caractères sexuels secondaires.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) Th. Dobzhansky, *Am. Nat.*, 64, 1930, p. 261.

(2) G. Laugé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1798.

(3) J. Bergerard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2149.

(4) L'analyse statistique a été faite par M. Arnoux, Directeur du Service de Biométrie du C. N. R. A. de Versailles.

(5) D. Bodenstein, *in* Demerec, *Biology of Drosophila*, Wiley, New York, 1950, p. 359.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régénérations comparées des ébauches des membres postérieurs et antérieurs chez le têtard du Crapaud accoucheur* Alytes obstetricans *Laur.* Note (*) de M. **Maurice Lecamp**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les deux types d'ébauches ont le même pouvoir de régénération quand elles sont supprimées partiellement. Si l'ablation est totale, l'ébauche postérieure régénère encore normalement alors que l'ébauche antérieure manifeste une activité très réduite.

Chez le têtard du Crapaud accoucheur, les ébauches des membres postérieurs régénèrent aisément depuis le stade défini du bouton jusqu'à celui de palette. Situées dans la région pelvienne en saillie sur l'abdomen, elles sont facilement accessibles à l'expérimentation. Les ébauches des membres antérieurs qui se développent à l'intérieur de la cavité branchiale le sont beaucoup moins. Pour cette raison, ce type de régénération a été peu étudié chez la plupart des larves d'Anoures.

Nous nous sommes proposé de comparer le pouvoir de régénération de ces deux sortes d'ébauches, celles-ci étant au stade de bourgeon demi-sphérique, de cône ou de palette ([1]). Dans une première série d'expériences, chez un même animal, la moitié distale d'une ébauche postérieure et d'une antérieure sont supprimées simultanément; dans une deuxième série, elles le sont entièrement. L'intervention pratiquée sur l'ébauche antérieure implique l'ouverture de la cavité branchiale et sa fermeture après l'exérèse. Les résultats ne sont estimés qu'à la métamorphose lors de l'extériorisation de l'appendice antérieur.

1. *Suppression des parties distales d'une ébauche postérieure et d'une antérieure chez* 30 *têtards.* — Après les ablations, les ébauches postérieures régénèrent et se développent en 29 membres normaux, les ébauches antérieures en forment 20. Les autres régénérats provenant de celles-ci sont plus ou moins atypiques.

Les interventions pratiquées à l'intérieur des cavités branchiales y déclenchent des réactions cicatricielles des tissus lésés adjacents aux ébauches qui en perturbent d'autant leur régénération. Ces incidents sont plus la cause des appendices anormaux obtenus qu'une insuffisance possible du potentiel de développement des ébauches, particulièrement pour les stades jeunes, au moment de l'intervention. En effet, greffées entières ou partielles sur la queue, simultanément à leur ablation — soustraites ainsi de ces influences cicatricielles — elles s'autodifférencient en des membres typiques ([2]). Elles sont morphologiquement déterminées.

De cet ensemble de faits et dans les conditions énoncées, on peut conclure qu'après ablation partielle les ébauches des membres antérieurs ont un

pouvoir de régénération aussi étendu que celui des ébauches des membres postérieurs.

2. *Suppression totale d'une ébauche postérieure et d'une antérieure chez 31 têtards.* — La formation de membres normaux est positive dans 24 cas et nulle dans un à partir des ébauches postérieures; elle est positive dans trois cas [3] et nulle dans 14 pour les ébauches antérieures. Les autres régénérats sont anormaux : ceux provenant des ébauches antérieures sont très déficients, ils comportent la formation de moignons dénudés, limités à un faible segment de membre, et de structures cartilagineuses imprécises peu importantes; ceux développés des ébauches postérieures sont beaucoup moins atypiques et, pour la plupart, les anomalies y sont mineures.

Malgré les influences cicatricielles évoquées précédemment qui peuvent, ici, être plus accentuées en raison d'un traumatisme plus important, le faible pouvoir de régénération des ébauches antérieures, après ablation totale, doit être attribué à d'autres causes qui ne jouent pas dans l'expérience précédente.

La régénération d'une ébauche postérieure entière est réalisée par l'activation des régions qui lui sont adjacentes et qui fournissent le matériel nécessaire, elles forment son « territoire de régénération », ses limites en sont relativement étendues. Deux constituants essentiels y participent : un épiderme et un ensemble de cellules d'origine mésodermique. Après l'exérèse de l'ébauche, la plaie est recouverte initialement par un épiderme de cicatrisation qui prolifère à partir de la peau de l'abdomen. Dessous s'y accumulent des éléments cellulaires émigrés du cœlome et de la musculature dédifférenciée voisine du tronc. L'accroissement continu de l'ensemble forme un nodule qui se modèle progressivement en une nouvelle ébauche. En raison de sa situation en profondeur dans la cavité branchiale, il en est différemment de l'ébauche antérieure. Des éléments mésenchymateux peuvent bien y être activés comme le montre la formation de structures cartilagineuses et de moignons dénudés, mais il ne s'y trouve pas de matériel capable de former un épiderme; en son absence, la régénération avorte ou reste très déficiente.

Ces faits s'apparentent à ceux observés par Goss [4], Skowrom et Walknowska [5] chez des Urodèles : après insertion de moignons de membres dans la cavité générale, ces auteurs mettent en évidence, entre autres considérations, le rôle nécessaire d'un épithélium pour la régénération de ces implants.

Par ailleurs, eu égard aux cas nombreux où aucune structure n'est formée, il n'est pas exclu, pour ceux-ci, que lors de l'ablation des ébauches antérieures des parties adjacentes de leurs bases d'implantation aient été aussi excisées trop largement, supprimant ainsi leurs territoires de régénération entièrement.

Les territoires de régénération des deux types d'ébauches, celles-ci considérées parties intégrantes de ceux-là, diffèrent par leur étendue et

leur structure. Celui de l'ébauche postérieure, en son complexe « épiderme-mésenchyme » et en ses propres limites est homogène dans toutes ses parties, il a des potentialités de régénération totales. Elles sont restreintes dans le cas de l'ébauche antérieure à la seule région du territoire que celle-ci représente où ce dernier est aussi homogène. Au-delà, réduit à son seul composant « mésenchyme », il n'a que des potentialités partielles. De plus, il apparaît moins étendu que son homologue postérieur.

Sous ces aspects, la régénération des deux types d'ébauches est relative de la valeur morphogénétique de la zone activée de leurs territoires respectifs.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) La distinction entre ces stades ne modifie pas les conclusions exprimées.

(2) Généralement, une régénération proximale à partir de la base d'implantation du greffon se développe en un appendice symétrique réalisant ainsi une formation double typique comme dans le cas d'une ébauche postérieure.

(3) Vraisemblablement à la suite d'une ablation insuffisante.

(4) R. J. Goss, *Anat. Rec.*, 126, 1956, p. 283.

(5) S. Skowron et J. Walknowska, *Fol. Biol.*, 7, 1959, p. 113.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Aspect électronique de la formation de mutants dépendants par certains antibiotiques.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

A dose faible où ils ne sont pas encore bactéricides, la streptomycine, la pénicilline et le chloramphénicol se combinent en partie au RNA de *E. Coli.* Le RNA analogue formé se substitue au *m*-RNA. La streptomycine et la pénicilline peuvent s'incorporer en partie dans un DNA analogue qui va donner des mutants dépendants. Le chloramphénicol empêche la duplication.

Introduction. — Les antibiotiques étudiés sont : le chloramphénicol, la streptomycine et la pénicilline G. Tous les trois agissent avec efficacité sur différents microbes. Le chloramphénicol est considéré comme *bactériostatique*, c'est-à-dire qu'il arrête la prolifération de la culture bactérienne. Alors que la streptomycine et la pénicilline sont *bactéricides*, elles provoquent la *lyse* de la bactérie.

Un point important est que ces antibiotiques peuvent former dans le milieu cellulaire, des complexes avec le RNA du microbe.

1. Antibiotiques et formation de RNA analogues. — Précédemment il a été suggéré ([1]) que les molécules cycliques qui forment la partie stable des métabolites ou des antimétabolites servent de transporteurs à de petits groupements moléculaires qui en constituent la partie active. La molécule aliphatique fixée à un des sommets de la partie cyclique peut être « donnée » en présence d'un « accepteur ». Pour que cet échange intermoléculaire soit possible entre l'antibiotique et le RNA du microbe il faut que la molécule qui doit être donnée traverse la membrane cellulaire. Le plus souvent surtout lorsqu'ils sont donnés à forte dose, les antibiotiques endommagent la membrane. C'est ainsi que nous avons montré comment la streptomycine peut intervenir comme analogue de l'acide muramique sur la membrane du staphylocoque ([2]). Cependant si les antibiotiques sont donnés à une dose suffisamment faible pour que la membrane ne soit pas complètement détériorée, elle laisse cependant pénétrer l'antibiotique ou même seulement une partie de celui-ci comme la streptidine de la streptomycine. La bactérie n'est pas détruite mais la partie aliphatique de l'antibiotique va pouvoir former un complexe avec le RNA du microbe. Étant donnée l'action sur l'acide urylique dans les bactéries attaquées par la streptomycine on peut penser que la partie aliphatique dissociée de la streptidine vient se fixer sur un des sommets libre de l'uracile dans le RNA.

Le sommet qui, dans la molécule adénine-uracile, possède la plus grande valence libre est le sommet 5'. On peut donc penser que c'est à ce sommet que vient se fixer la partie aliphatique activée de l'antibiotique.

Molécule aliphatique du chloramphénicol : $—NH—CO—CHCl_2$.

Molécule aliphatique de la pénicilline : $—NH—CO—CH_2—C_6H_5$.

Molécule aliphatique de la streptidine (streptomycine) : $-NH-C(NH)-NH_2$.

On peut supposer qu'à l'intérieur du RNA la molécule aliphatique additionnelle liée au sommet 5′ est soumise de part et d'autre aux forces égales du champ des molécules sucre-phosphate. Ces champs peuvent maintenir la partie aliphatique dans le plan de la molécule adénine-uracile. Dans ces conditions il est possible de calculer les niveaux d'énergie des électrons pour la molécule tout entière comme il a été fait pour d'autres RNA « analogues » (1).

	A-U.	A-U-(NH–CO–CHCl$_2$).	A-U-(NH–CO–CH$_2$–C$_6$H$_5$).	A-U-NH–C(NH)–NH$_2$.
p. h. n. o.	1,2534	1,3043	1,2580	1,2498
p. b. n. l.	0,9854	1,2491	0,9720	0,9701

En comparant au p. h. n. o. (1,2534) et au p. b. n. l. (0,9854) de A-U naturel, on peut voir que la présence de l'halogène dans le reste chloramphénicol a pour effet d'abaisser fortement le p. b. n. l. donc de rendre le RNA analogue qui le contient, fortement accepteur. Alors que le reste streptidine élève légèrement ces mêmes niveaux et même que le p. h. n. o. (1,2498) est assez voisin du p. h. n. o. (1,2534) de A-U du RNA pur. Le reste pénicilline change peu les niveaux tout au moins en ce qui concerne le p. h. n. o. et le p. b. n. l. très voisins de ceux du RNA pur. La pénicilline et la streptomycine peuvent donc facilement se substituer au *m*-RNA d'un microbe possédant un RNA pur comme RNA naturel.

2. FORMATION DE MUTANTS DÉPENDANTS. — La streptomycine et la pénicilline se sont révélées comme pouvant rendre les microbes sur lesquels elles agissent comme antibiotiques, résistants à cette action. Mais de plus pour certains microbes la transformation est à ce point profonde et définitive qu'ils sont non seulement résistants à l'action de l'antibiotique mais encore que la présence de l'antibiotique devient nécessaire dans le milieu de culture pour qu'ils prolifèrent. On appelle les microbes ainsi transformés des *mutants dépendants*. Il s'agit bien d'une mutation puisque cette propriété se conserve dans les générations suivantes. Or dans les mutations les gènes donc les acides nucléiques interviennent.

a. Interactions RNA-analogue r-RNA/A-U-reste antibiotique. — Dans une Note précédente (3) j'ai précisé le processus d'interactions entre les différents RNA dans le cas du *E. Coli* dont le RNA est un RNA-Mg^{+2}. Dans un microbe possédant un RNA pur on peut imaginer le même processus mais alors dans le système formé par les molécules de A-U-antibiotique et le *r*-RNA du microbe les p. h. n. o. de chacun des Pu-Py peuvent être considérés comme un niveau dégénéré du système qui peut alors recevoir les deux paires d'électrons. Dans de tels microbes contenant un RNA pur, la streptomycine et la pénicilline donnent des RNA-analogues qui peuvent se substituer au RNA-messager pour intervenir dans la

synthèse des protéines, qui sont alors « étrangères » au microbe. Pour le *E. Coli* on a

	RNA-Mg^{+2}.		A-U-	A-U-	A-U-
	A-Mg^{+2}-U.	G-Mg^{+2}-C.	(NH—CO—CHCl_2).	(NH—CO—CH_2—C_6H_5).	(NH—C(NH)—NH_2).
p. h. n. o...	1,4325	1,3222	1,3045	1,2498	1,2580
p. b. n. l...	1,0015	1,2854	1,2491	0,9701	0,9720

G-Mg^{+2}-C a son p. b. n. l. (1,2854) accepteur pour les électrons occupant les p. h. n. o. du RNA analogue donné par la pénicilline de même que pour la streptomycine. Par contre le Pu-Py formé par le chloramphénicol n'est ni accepteur ni donneur par rapport au RNA-Mg^{+2} de *E. Coli*, mais ses niveaux sont voisins de ceux de G-Mg^{+2}-C. Donc la streptomycine ou la pénicilline donnent un RNA analogue qui peut prendre la place du *m*-RNA à la surface du ribosome. De l'interaction entre le *m*-RNA analogue et le *r*-RNA va résulter un RNA-codé contenant en plus des molécules A-U, G-C, A-Mg^{+2}-U, G-Mg^{+2}-C des molécules A-U-(NH—CO—CH_2—C_6H_5) avec la pénicilline ou A-U-(NH—C(NH)—NH_2) avec la streptomycine. C'est alors selon ce RNA-code que se fait la synthèse des protéines du microbe. Ces protéines ne sont évidemment plus les mêmes que les protéines naturelles du microbe. Le RNA à A-U-INA-COCl_2) intercepté le I-RNA sur la réforme et empêche ainsi la synthèse des protéines.

b. Interactions DNA/A-U-reste antibiotique. — En supposant que la partie active de l'antibiotique puisse pénétrer à travers la membrane nucléaire ou celle des chromidies, une interaction peut intervenir entre le DNA du microbe et un acide nucléique analogue ayant fixé la partie aliphatique d'un des antibiotiques.

	DNA.		A-U-	A-U-	A-U-
	A-T.	G-C.	(NH—CO—CHCl_2).	(NH—CO—CH_2—C_6H_5).	(NH—C(NH)—NH_2).
p. h. n. o...	1,2410	1,3210	1,3045	1,2496	1,2580
p. b. n. l...	1,2239	1,1785	1,2491	0,9701	0,9720

Le A-U-reste chloramphénicol a son p. b. n. l. (1,2491) accepteur de la paire d'électrons occupant le p. h. n. o. (1,2410) de A-T.

Le chloramphénicol à cause de cette interaction va agir comme un DNA virus en détruisant le DNA cellulaire ou tout au moins en empêchant la duplication du DNA de *E. Coli*.

La streptomycine et la pénicilline donnent des Pu-Py analogues dont les p. h. n. o. sont assez voisins de ceux de A-T du DNA naturel. Dans le système DNA/A-U-reste antibiotique les p. h. n. o. constituent un niveau dégénéré. Ainsi des A-U-reste pénicilline ou A-U-reste streptomycine peuvent s'incorporer dans les gènes. Il peut ainsi se former des mutants au moment de la duplication.

Le chloramphénicol ne peut pas donner de mutants en agissant sur le *E. Coli*. On peut toutefois imaginer que le chloramphénicol peut donner

des mutants dans une cellule dont le DNA naturel est un DNA-Ca^{+2}. De même le chloramphénicol peut être incorporé dans un RNA d'un microbe qui serait un RNA-M_{tr}^{+n} d'après le tableau général donné précédemment ([4]).

Les Pu-Py formés par la pénicilline et la streptomycine ne peuvent pas donner des Pu-Py *déterminants* comme on voit d'après ce tableau. Ils ne peuvent donc pas agir comme des Pu-Py d'acides nucléiques de virus ou être cancérogènes. Par contre le chloramphénicol peut agir sur certaines mitoses lorsqu'il forme des Pu-Py déterminants sur les Pu-Py cellulaires.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) A. Goudot, *Cahier de Physique*, n° 161, 1964, p. 8-25.

([2]) M. Faguet et A. Goudot, *Ann. Inst. Pasteur*, janvier 1964, p. 48-57.

([3]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2032.

([4]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2207.

(*45, boulevard Murat, Paris*, 16e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence du méthoxy-4′ flavane dans le castoréum* (1).

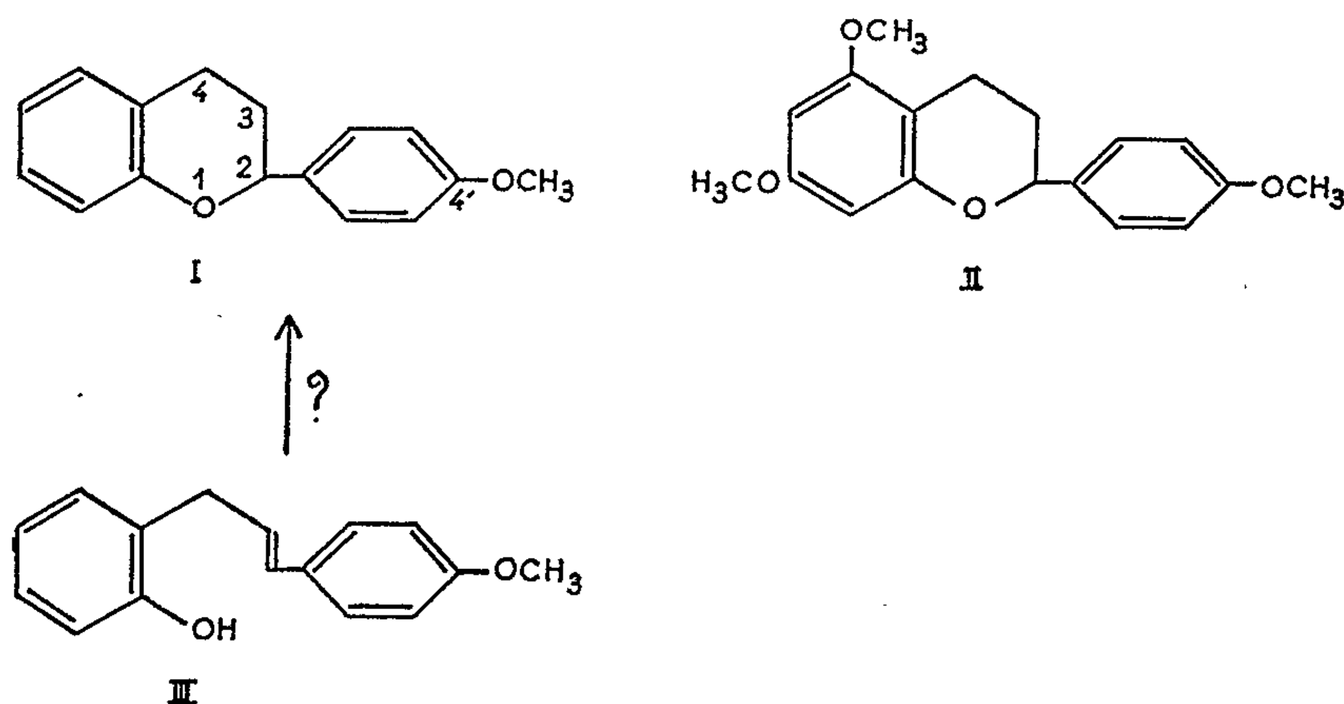
Note (*) de MM. **Alain Gaudemer** et **Edgar Lederer**, présentée par M. Jean Roche.

Un éther phénolique, F 84°, isolé en 1943 du castoréum, a été identifié au méthoxy-4′ flavane (I); l'origine de cette substance, qui n'avait pas encore été isolée d'une source naturelle, est commentée.

Au cours d'une analyse détaillée des constituants de la glande à parfum du Castor canadien (*Castor fiber*), appelée communément castoréum, l'un de nous a isolé en 1943 un « éther phénolique », F 84° (2), pour lequel des formules brutes telles que $C_{18}H_{18}O_2$, $C_{17}H_{18}O_2$ ou $C_{17}H_{16}O_2$ ont été envisagées. L'oxydation de cet éther par le permanganate ayant fourni de l'acide anisique, la présence du groupement $CH_3—O—C_6H_4—C\lessdot$ a pu être démontrée; le deuxième atome d'oxygène a été attribué à un autre groupement oxydique.

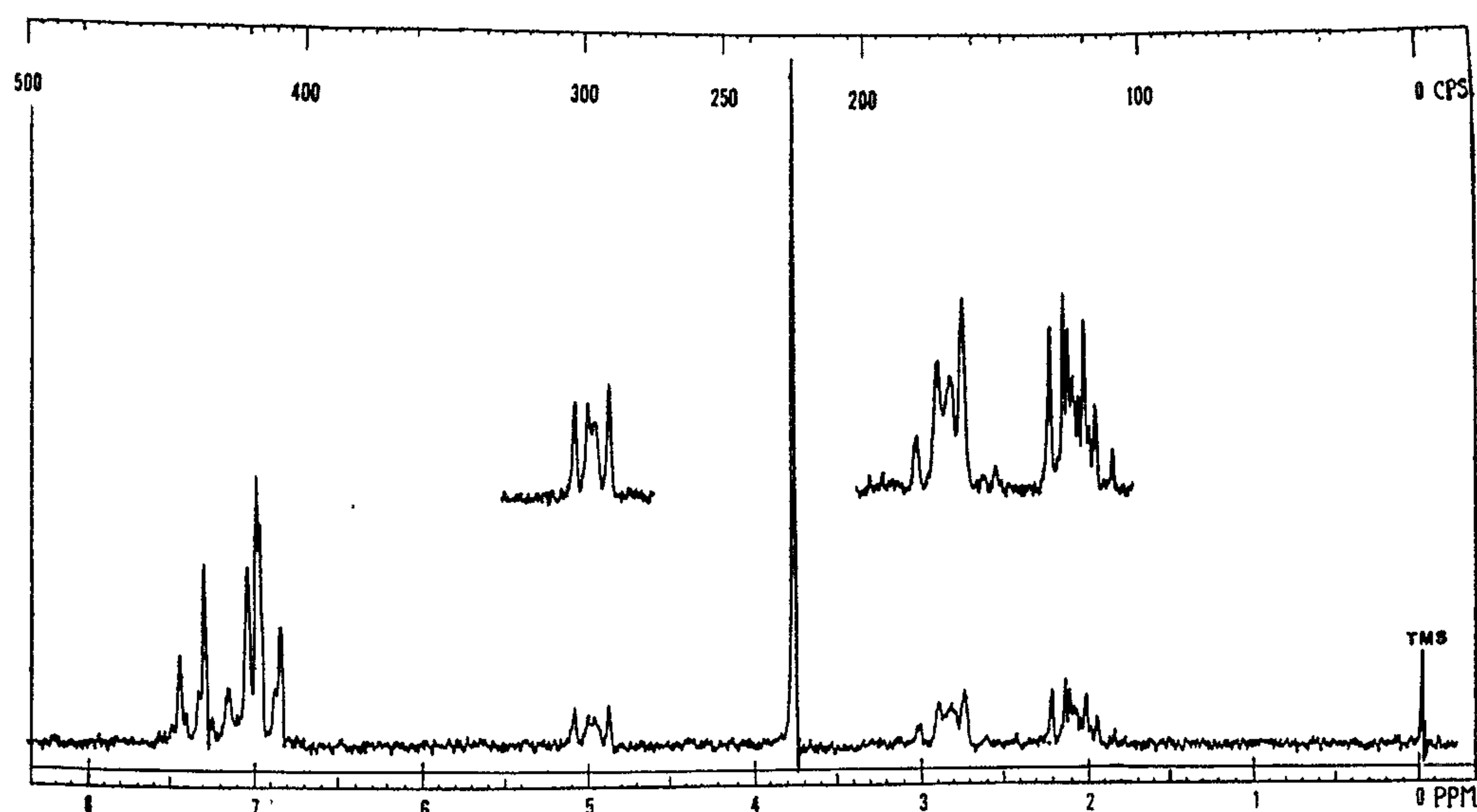
Nous avons repris l'étude de la structure de cette substance par des méthodes modernes. La spectrométrie de masse permet de lui attribuer la formule brute $C_{16}H_{16}O_2$ (ion moléculaire à *m/e* 240).

L'étude du spectre de R. M. N. (3) a permis d'identifier cette substance au méthoxy-4′ flavane (I). Ce spectre se compose de plusieurs signaux nettement distincts les uns des autres et dont l'assignation est la suivante (*fig.*).



Entre 6,80 et $7{,}50.10^{-6}$, on observe les multiplets complexes de huit protons benzéniques. A $3{,}82.10^{-6}$ résonnent les trois protons du groupement OCH_3 attaché à un noyau benzénique. Les multiplets centrés à 4,98, 2,87 et $2{,}12.10^{-6}$ et correspondant respectivement à 1 H, 2 H et 2 H, suggèrent par leur position dans le spectre et par leur allure, que la

molécule renferme le groupement $-O-CH-CH_2-CH_2-Ar$. En effet, le quadruplet à $4{,}98.10^{-6}$ doit être attribué au proton en position 2, couplé avec les deux protons en position 3. Son déplacement chimique est très voisin de celui du proton H—2 des 4-hydroxy-flavanes [4]. D'autre part, on reconnaît dans le multiplet centré vers $2{,}87.10^{-6}$ la partie A_2 d'un système A_2B_2 : ce signal doit être assigné aux deux protons en position 4. Leur déplacement chimique est par ailleurs identique à celui des protons en position 4 des 3-hydroxy-flavanes [4]. La partie B_2 de ce système résonne vers $2{,}12.10^{-6}$ et provient des protons en 3. Le multiplet de ces protons est plus complexe que celui des protons en 4 par suite du couplage supplémentaire entre les protons en 3 et le proton en 2.



Spectre de R. M. N. du méthoxy-4′ flavane (I).

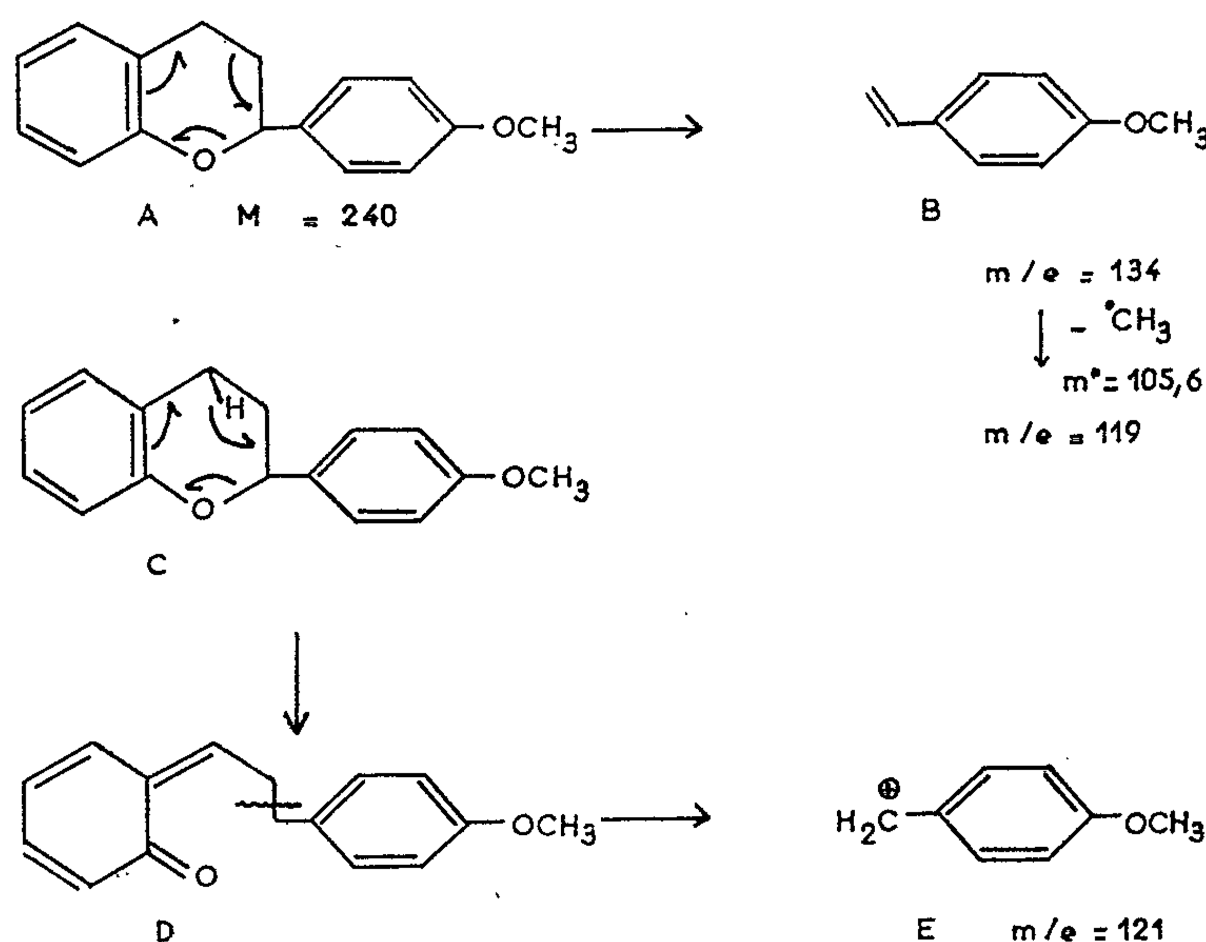
Le spectre de masse est en accord avec la structure (I); il montre un pic de base à *m/e* 134 correspondant à l'ion B (formé selon A → B), un pic à *m/e* 119 formé à partir de l'ion B par perte de 15 unités de masse (pic métastable à *m/e* 105,6) et un pic à *m/e* 121 correspondant à l'ion E (formé selon C → D → E) [5].

Le méthoxy-4′ flavane, F 83-84° (I), a été synthétisé pour la première fois en 1958 par Brown et Cummings [6], ensuite en 1961 par Keogh et coll. [7], puis de nouveau en 1964 par Verma et Bokadia [8]. La substance isolée du castoréum ne donne pas de dépression de point de fusion en mélange avec une substance synthétique fournie par le Docteur B. R. Brown (Oxford).

Tout récemment, Birch et Salahuddin [9] ont isolé de la résine de *Xanthorrhoea preissii* (*Liliaceæ*), après méthylation, la substance (II) qu'ils pensent être le premier flavane, ne contenant pas d'oxygène attaché au noyau hétérocyclique, obtenu de source naturelle; dans la

résine elle existe à l'état plus ou moins méthylé. Cette substance est optiquement inactive.

Les constituants du castoréum sont souvent formés par oxydation, ou par réduction de substances aromatiques provenant de la nourriture ([10]); il se peut que le méthoxy-4′ flavane (I) soit dérivé d'un flavonoïde alimentaire, dont la nature reste à préciser.



L'inactivité optique ([2]) de la substance isolée du castoréum ([11]) mérite un commentaire : on peut penser que le flavane s'est formé soit *in vivo*, soit au cours de l'isolement, par cyclisation d'un précurseur (III); ce dernier ne semble pas avoir été trouvé dans la Nature.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) 8e Communication sur le castoréum. 7e Communication, *voir* E. Lederer et J. Polonsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 15, 1948, p. 831.

([2]) E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 1381.

([3]) Le spectre de R. M. N., mesuré par Mme L. Alais, a été obtenu à 60 Mc dans $CDCl_3$, avec le tétraméthylsilane comme référence. Les déplacements chimiques sont exprimés en $\delta(10^{-6})$ par rapport à cette référence.

([4]) J. W. Clark-Lewis, L. M. Jackman et T. M. Spotswood, *Austral. J. Chem.*, 17, 1964, p. 632.

([5]) L'interprétation de ce spectre a été faite par M. H. Audier.

([6]) B. R. Brown et W. Cummings, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4302.

([7]) E. J. Keogh, E. M. Philbin, S. Ushioda et T. S. Wheeler, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 2100.

([8]) P. N. Verma et M. M. Bokadia, *Chem. and Ind.*, 1964, p. 807.

([9]) J. Birch et M. Salahuddin, *Tetrahed. Lett.*, 1964, p. 2211.

([10]) E. Lederer, *J. Chem. Soc.*, London, 1949, p. 2115; E. Lederer, *Progrès dans la Chimie des substances organiques naturelles*, 6, 1950, p. 87; E. Lederer, *Ind. Parf.*, 6, 1951, p. 362

([11]) Nous avons vérifié cette inactivité par des mesures avec un spectropolarimètre électronique (Quick-Polarimètre, Jouan, Paris).

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S. Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Isolement en France du virus West-Nile à partir de malades et du vecteur* Culex modestus *Ficalbi* (1). Note (*) de MM. **Claude Hannoun**, **René Panthier**, **Jean Mouchet** et **Jean-Pierre Eouzan**, présentée par M. Pierre Lépine.

Deux souches de virus West-Nile ont été isolées en Camargue à partir du sang de malades atteints d'une affection fébrile fréquente dans cette région. Les deux sujets ont réagi par l'élaboration d'anticorps spécifiques. Une autre souche a été isolée à partir d'un lot de moustiques, *Culex modestus*, dont le rôle en tant que vecteur est ainsi suggéré. Les examens sérologiques indiquent que la distribution de ce virus parmi les espèces animales de Camargue est très large.

Depuis 1963, des études ont été entreprises en Camargue, île située au Sud d'Arles et constituée par le delta du Rhône, pour y rechercher l'activité éventuelle d'Arbovirus (2). Une première enquête sérologique utilisant l'épreuve d'inhibition de l'hémagglutination avec 13 antigènes différents nous a démontré, dès juin 1963, la présence, dans les sérums des habitants et des animaux de cette région, d'anticorps spécifiques de certains de ces virus. Il apparut qu'un virus du groupe B, vraisemblablement apparenté au sous-groupe Encéphalite Japonaise - West-Nile (WN) - Encéphalite de Murray-Valley (MVE), se manifestait dans une vaste région s'étendant au moins aux départements des Bouches-du-Rhône, du Gard et de l'Hérault. Des anticorps, réagissant avec le virus tchécoslovaque Tahyna, furent aussi décelés ainsi que quelques réactions positives vis-à-vis du virus de la fièvre à Phlébotomes, type Sicile. Cependant, ces constatations sérologiques, donc indirectes, ne peuvent apporter de preuves absolues de l'identité, ni même de la présence de ces agents pathogènes. Un faible pourcentage de sérums positifs pour un virus ou un groupe de virus indique que les sujets correspondants ont été en contact avec le virus, mais sans en préciser la date ni le lieu.

Un pourcentage élevé de réactions positives vis-à-vis d'un virus comme Tahyna (qui donne peu de réactions croisées), indique une endémicité locale de ce virus. Enfin, un pourcentage élevé de réactions positives pour le groupe B indique une endémicité locale d'un virus de ce groupe sans qu'il soit possible de savoir duquel il s'agit. De toute façon, seul l'isolement du virus est un argument décisif. L'objectif de la campagne 1964 était donc essentiellement l'isolement de ces virus afin d'apporter la preuve de leur présence en Camargue. A cet effet, trois explorations furent organisées, en juin, en septembre et en novembre 1964. Un abondant matériel fut récolté (sérums humains et animaux, moustiques et autres arthropodes) et son exploitation est seulement commencée, mais l'un des objectifs est déjà atteint et fait l'objet de cette Note.

Le 8 septembre 1964 au soir, une équipe de six personnes s'installait en Camargue pour commencer le travail le 9 au matin. Entre autres activités communes, l'après-midi du 9 septembre, l'équipe complète passait 3 h

environ (de 15 h à 18 h) à capturer des moustiques sur la digue du Rhône, à un endroit déjà prospecté en juin. Le 12 à midi, l'un des entomologistes (M...) ressentit très brusquement les premiers signes d'une crise fébrile aiguë, avec frissons et céphalées qui devait durer trois jours environ et qui pouvait passer pour un accès de paludisme. Cependant, un traitement antipaludique ne sembla pas modifier sensiblement le cours de l'affection. Le 13, un autre membre de l'équipe (E...) présenta un épisode analogue, quoique moins intense. Du sang, prélevé à chacun d'eux au cours de la poussée thermique, fut congelé rapidement, conservé à — 70° en ampoules scellées dans la carboglace, puis rapporté au laboratoire pour inoculation par voie intracérébrale au souriceau nouveau-né. Les moustiques, en particulier ceux capturés au cours de l'après-midi du 9 septembre, conservés vivants en gobelets de carton, furent rapportés à Paris dans la nuit du 10 au 11. Ils furent identifiés le 11 après-midi, puis congelés et conservés à — 70°. Ce lot se composait de 900 *Culex modestus* Ficalbi, 50 *Aedes caspius* (Pallas) et 12 *Anopheles hyrcanus* (Pallas) (3). Les 900 *C. modestus* furent divisés en deux lots de 450, broyés et inoculés séparément par voie intracérébrale à des souriceaux nouveau-nés le 14 septembre.

A partir de ces divers prélèvements, nous avons isolé trois souches de virus, apparemment identiques : deux du sang des deux malades et une de l'un des deux demi-lots de *C. modestus*. A titre de contrôle, un réisolement de chacune des trois souches a été effectué deux mois plus tard à partir du matériel original conservé à — 70°. Les deux souches provenant des malades n'ont pas donné d'hémagglutinine au 3e passage, après traitement au saccharose-acétone, mais de nouveaux essais effectués respectivement au 6e et au 7e passage ont donné, après traitement des suspensions par le fréon, une hémagglutinine active sur les globules d'oie. Les titres sont élevés pour les trois souches et l'optimum de pH est observé de 6,6 à 6,8. Dans les mêmes conditions, la souche de virus West-Nile (Eg 101) utilisée au laboratoire présente un optimum à 6,5. Jusqu'ici, une seule des souches (M) a été éprouvée vis-à-vis du désoxycholate : le titre de la préparation utilisée a baissé de plus de 1000 fois. L'hémagglutinine des virus isolés est inhibée par les sérums spécifiques anti-WN aux mêmes titres que les souches WN elles-mêmes. Par fixation du complément, les titrages croisés en échiquier des souches de Camargue et WN (Eg 101), vis-à-vis de sérums anti-WN et du sérum de l'un des convalescents, ne permettent pas de déceler de différence antigénique entre ces quatre souches. Enfin, les sérums des deux malades ont présenté une augmentation très importante du taux des anticorps inhibant l'hémagglutination vis-à-vis des virus du groupe B ainsi qu'une augmentation très significative du titre des anticorps fixant le complément vis-à-vis des virus WN, MVE et aussi une augmentation plus faible pour les souches Dengue I, Ntaya et Saint-Louis.

Une quinzaine de jours après le retour, du sang fut prélevé aux quatre autres membres de l'équipe de travail, qui n'avaient pas été malades.

Les sérums de trois d'entre eux ont été totalement négatifs dans la réaction d'inhibition de l'hémagglutination; le quatrième contenait des anticorps de titre peu élevé (1/20-1/40) vis-à-vis des mêmes souches du groupe B que les deux malades. La réponse en anticorps ainsi observée est identique à celle qui avait été observée chez un pourcentage élevé des habitants de la région au cours des enquêtes sérologiques.

En résumé : Trois souches d'un Arbovirus du groupe B ont été isolées à partir de deux malades et d'un lot de *Culex modestus* capturés en Camargue, au voisinage du Rhône, endroit probable de la contamination des malades.

Les trois souches isolées sont sérologiquement identiques au virus West-Nile et ont un comportement biologique identique, sauf une légère différence de l'optimum du pH d'hémagglutination.

Chez les malades, l'incubation a duré respectivement 70 et 90 h entre les piqûres infectantes et l'apparition des premiers signes. Le tableau clinique est analogue à celui déjà décrit pour le virus West-Nile.

Ces résultats indiquent qu'un virus identique ou au moins très apparenté au West-Nile est présent en Camargue et peut y provoquer, chez l'Homme, une affection fébrile analogue à celle qu'il cause en Égypte et en Israël.

Les conditions de contamination et l'isolement du même virus à partir de *Culex modestus* indiquent le rôle joué par ce moustique dans la transmission du virus à l'Homme.

L'isolement de ce virus confirme les constatations sérologiques préalables chez l'Homme. Il faut signaler que ces recherches ont montré également la présence d'anticorps contre ce virus chez d'autres espèces animales (Cheval, Oiseaux domestiques ou sauvages) qui jouent sans doute un rôle dans le cycle du virus.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide d'une subvention de l'Institut National d'Hygiène.

(2) R. PANTHIER et C. HANNOUN, *Concours médical*, 86, 1964, p. 6761-6772.

(3) MM. R. Rageau et E. Abonnenc ont bien voulu déterminer les moustiques à leur arrivée au laboratoire.

(*Institut Pasteur, Service de la Fièvre jaune et des Arbovirus, Paris et O. R. S. T. O. M., Laboratoire d'Entomologie, Services Scientifiques généraux, Bondy, Seine.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Activité transformante de l'acide désoxyribonucléique de* Bacillus subtilis *lors de la carence en thymine.* Note (*) de Mme **Nicole Sicard** et M. **Constantin Anagnostopoulos**, présentée par M. Robert Courrier.

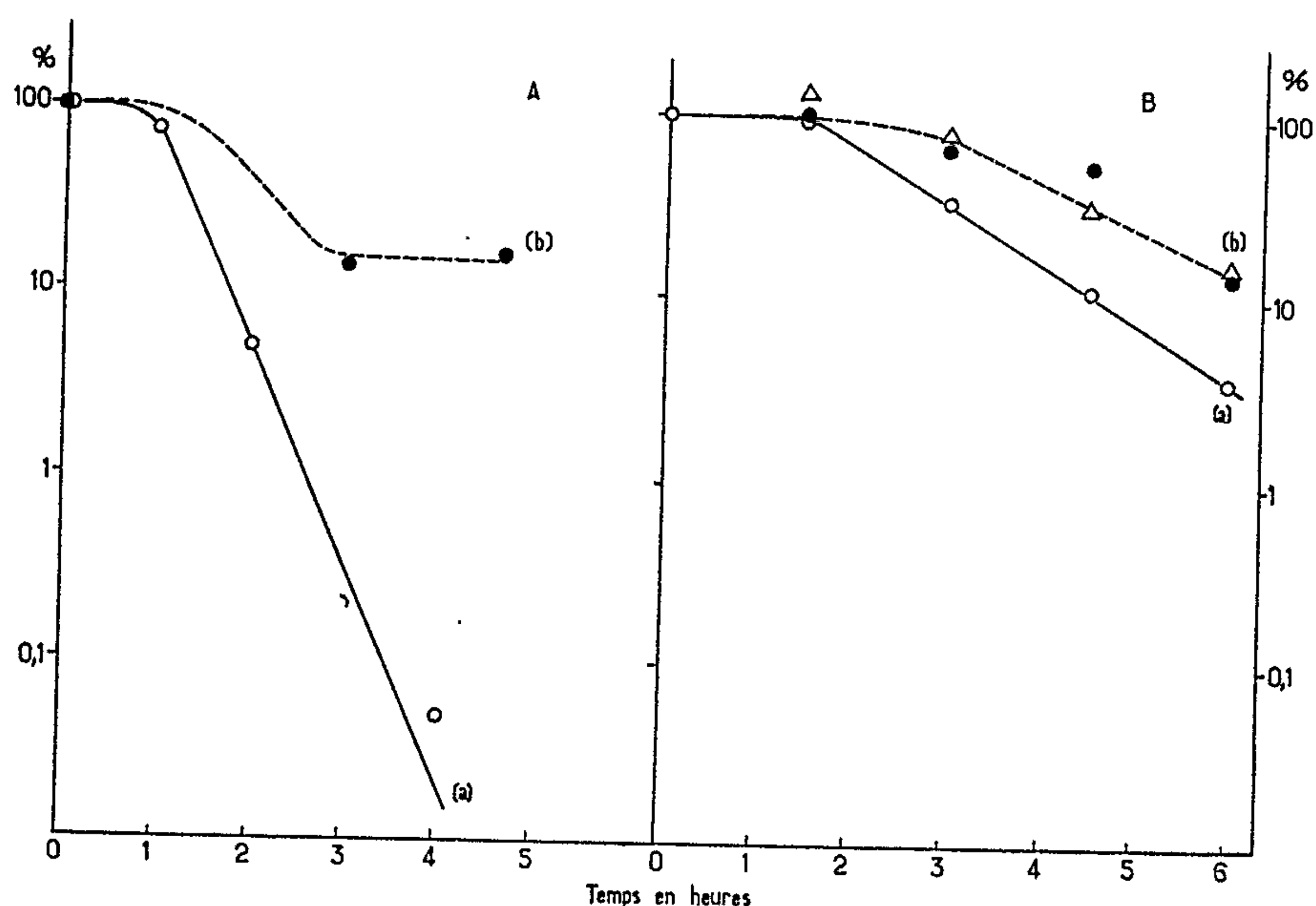
L'activité spécifique du DNA transformant d'une souche de *B. subtilis* exigeante en thymine diminue en fonction du temps de carence. La fraction du DNA qui possède l'activité transformante conserve intacte l'aptitude de transfert simultané de deux marqueurs génétiques liés.

Lors de la carence en thymine la synthèse du DNA d'une culture bactérienne exigeante en thymine est considérablement diminuée tandis que les autres synthèses se poursuivent et les bactéries perdent leur viabilité (1). Dans ces conditions, il est possible que le DNA soit altéré. La transformation génétique offre le moyen de déceler les modifications éventuelles de l'activité biologique. Nous avons donc étudié l'effet de la carence en thymine sur la viabilité et l'activité spécifique du DNA d'un mutant de *B. subtilis*, souche Marburg, 168 T^-, ayant besoin pour sa croissance de tryptophane et de thymine (2).

La souche 168 T^- est d'abord cultivée en milieu minimal contenant du tryptophane et de la thymine. A diverses phases de leur croissance, les bactéries sont récoltées, lavées et remises en suspension dans du milieu frais contenant du tryptophane mais dépourvu de thymine. Les suspensions sont agitées à 37° et à des intervalles précis des échantillons sont prélevés pour la mesure de la densité optique, la détermination du nombre des bactéries capables de former des colonies et l'extraction du DNA. Pour cette dernière opération, les bactéries sont centrifugées et lysées à l'aide de lysozyme. On utilise pour la transformation, soit des lysats bruts, stérilisés par le chloroforme, soit des extraits obtenus comme suit : aux lysats bruts on ajoute de l'alcool; on traite les précipités par une solution de NaCl 2M et l'on recueille les fractions solubles. La quantité de DNA total des préparations est mesurée selon la technique de Burton (3). L'activité transformante est déterminée suivant le protocole décrit par Anagnostopoulos et Spizizen (4). Deux souches différentes ont été utilisées comme réceptrices : l'une exigeant l'isoleucine (il_1^-), l'autre portant deux marqueurs liés ($ilva_1^-$: exigence simultanée pour l'isoleucine et la valine, et leu_1^- : exigence pour la leucine) (5). Les résultats sont identiques avec les deux souches réceptrices en ce qui concerne la variation de l'activité transformante du DNA au cours de la carence en thymine. L'emploi de la souche $ilva_1^-$-leu_1^-, permet de vérifier si la fréquence du transfert simultané des deux marqueurs est modifiée lorsque le DNA donateur provient de cellules carencées. La concentration du DNA, dans les essais de transformation, est de l'ordre

de 0,01 μg/ml ou inférieure afin d'éliminer les doubles transformées résultant de l'absorption simultanée de deux segments différents.

Les résultats des expériences correspondant à deux états physiologiques différents de la culture initiale de la souche 168 T^- sont rapportés dans la figure. Le nombre de bactéries viables diminue en fonction de la durée de la carence [courbes (*a*)]. La courbe qui exprime cette diminution a une pente beaucoup plus forte lorsque la culture initiale est en phase exponentielle. Ceci pourrait être dû à l'induction d'un prophage. On observe, en effet, le même phénomène chez les souches d'*Escherichia coli* lysogènes



Survie des bactéries et activité spécifique du DNA transformant au cours de la carence en thymine (*B. subtilis* 168 T^-).
A. Expérience 1 : culture initiale en phase exponentielle;
B. » 2 : » » stationnaire.
(*a*) *Survie* : en pour-cent du nombre des bactéries initiales O;
(*b*) *Activité spécifique* : nombre des bactéries transformées par millilitre par millimicrogramme de DNA en pour-cent de l'activité initiale.
△ Lysats bruts;
● DNA précipité par l'alcool.
Souche réceptrice : *ilva*$_1$-*leu*$_1$.

pour le phage λ ([6]) et l'on sait que la souche 168 de *B. subtilis* renferme un phage inductible ([7]). La densité optique des cultures dépourvues de thymine croît pendant la première heure, puis diminue jusqu'au tiers environ de la valeur initiale (après 5 h de carence). La lyse de la culture entraîne la perte d'une certaine quantité de DNA.

L'activité spécifique du DNA transformant diminue aussi en fonction du temps de carence [*fig*, courbes (*b*)]. Les courbes sont identiques, qu'il s'agisse de lysats bruts ou de DNA précipité par l'alcool. La cinétique

de l'inactivation du DNA est néanmoins différente de celle de la perte de viabilité. On enregistre au total une perte de 85 % de l'activité du DNA.

Par contre, la fréquence du transfert simultané des deux marqueurs génétiques n'est pas modifiée (tableau). On peut en déduire que les molécules

TABLEAU I.

Fréquence de transfert simultané de deux marqueurs par le DNA *extrait de bactéries carencées en thymine* (168 T⁻).
Souche réceptrice : *ilva*$_1^-$-*leu*$_1^-$.

Expérience. n°	Temps de carence des bactéries donatrices (h).	Transformées $\frac{ilva_1^+}{\text{m}\mu\text{g DNA par ml}}$ (*a*).	Doubles transformées $\frac{ilva_1^+\text{-}leu_1^+}{\text{m}\mu\text{g DNA par ml}}$ (*b*).	Indice de transformation simultanée $\frac{b}{a}$.
1	0	600	271	0,45
	3	84	40	0,47
	5	95	39	0,41
2	0	1 922	784	0,41
	1 1/2	1 780	877	0,49
	3	1 300	564	0,43
	4 1/2	1 242	461	0,37
	6	260	116	0,45

de DNA qui ont conservé le pouvoir transformant possèdent les deux caractères. Ceci exclut toute action ménagée ou progressive sur le DNA, qui aurait une répercussion sur la valeur de la liaison. Tel est, par exemple, le cas de l'action des désoxyribonucléases ([8]). Si l'on considère que le degré de liaison entre les deux marqueurs n'est pas très élevé (54 % de recombinaison), les segments de DNA transformant intacts doivent être de taille relativement importante. La fraction active pourrait correspondre à des molécules qui n'auraient pas subi de modification. L'induction du prophage ne semble pas jouer un rôle dans l'inactivation du DNA transformant puisque la vitesse avec laquelle les cultures perdent leur viabilité n'influence pas le pourcentage de l'activité transformante résiduelle.

Une inactivation du même ordre du DNA préexistant a été observée après addition de 5-fluorodésoxyuridine dans les cultures de *B. subtilis* de type sauvage ([9]).

Il n'est pas possible actuellement d'expliquer le mécanisme de l'inactivation du DNA lors de la carence en thymine. On ne doit pas néanmoins écarter l'éventualité d'une inactivation par suite d'une synthèse résiduelle du DNA. Cette synthèse atteint 20 % au bout de 3 h de carence pour une culture de *E. coli* 15 T⁻ [([1]), ([10])]. Chez *B. subtilis* elle n'est pas mesurable à cause de la lyse importante des cultures en absence de thymine. Si le DNA néoformé, complétant une chaîne en cours de replication est anormal, toutes les molécules impliquées pourraient être dépourvues d'activité.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) H. D. BARNER et S. S. COHEN, *J. Bact.*, 68, 1954, p. 80.
(2) Souche fournie par le Professeur J. Spizizen.
(3) K. BURTON, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 315.
(4) C. ANAGNOSTOPOULOS et J. SPIZIZEN, *J. Bact.*, 81, 1961, p. 741.
(5) C. ANAGNOSTOPOULOS, M. BARAT et A. M. SCHNEIDER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 749.
(6) N. SICARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2040.
(7) E. SEAMAN, E. TARMY et J. MARMUR, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 607.
(8) W. F. BODMER, *Genetics*, 47, 1962, p. 944.
(9) H. D. MENNIGMANN et W. SZYBALSKI, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 9, 1962, p. 398.
(10) N. SICARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 617.

(*Laboratoire de Génétique physiologique, C. N. R. S.*
et *Laboratoire de Radiobiologie, I.N.S.T.N.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

IMMUNOLOGIE. — *Mise en évidence de réaction immunitaire dans les homogreffes de paroi du corps chez le Lombricien* Eisenia fœtida *typica.* Note (*) de Mlle **Pierrette Duprat**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une première greffe de paroi du corps entre individus de lombricien *Eisenia fœtida* typica d'un même élevage est toujours durable. Au contraire, lors d'une seconde greffe, le greffon est toujours attaqué.

D'autre part, les premières greffes entre individus issus de régions géographiquement éloignées sont généralement attaquées, souvent comme des hétérogreffes. Contrairement à ce que l'on pensait, des réactions immunitaires se manifestent donc même dans le cas des homogreffes chez les Lombriciens.

1. Greffes entre individus d'un même élevage. — L'étude de la prise et du maintien d'une homogreffe (le greffon est prélevé sur la face dorsale de l'animal, dans la région allant du 10e au 15e segment) entre *Eisenia fœtida* issus d'un même élevage, nous a permis de remarquer que, 4 jours après l'opération, des cellules amiboïdes semblables aux cellules chloragogènes du cœlome, s'amassent à la face interne du greffon. Nous n'avons jamais pu retrouver de telles cellules, à cet endroit, et, à ce moment, dans le cas d'une autogreffe.

Ces cellules disparaissent vers le 5e jour, après l'opération. Par la suite le greffon s'intègre parfaitement à son hôte.

Nous avons pensé que la cause de ce phénomène était peut-être une réaction antigreffe.

Cette réaction, si elle existe, devrait être plus forte lors d'une seconde greffe effectuée sur l'hôte, quelque temps après la première.

D'autre part, nous avons pensé que cette réaction pourrait être plus marquée dans le cas de greffes entre animaux n'ayant aucun lien direct, c'est-à-dire, entre animaux issus de régions géographiquement éloignées les unes des autres.

Épreuve de la seconde greffe. — Ce moyen nous a permis de mettre en évidence une réaction immunitaire. Il semble que cette réaction n'apparaisse qu'après un temps de latence, passe par un maximum et décroisse par la suite.

A. *Réaction maximale.* — On l'observe lorsque les deuxièmes homogreffes sont effectuées entre 4 et 8 jours après la première homogreffe.

Comme dans le cas des premières greffes, de grandes cellules amiboïdes s'amassent à la face interne du greffon. En même temps, les tissus du greffon sont attaqués par les phagocytes. L'attaque débute au contact des plaies, puis se prolonge progressivement jusqu'à la région médiane. L'épiderme du greffon prend, dans ce cas, un aspect vacuolaire; sa musculature circulaire, réduite à une seule rangée de fibres, est attaquée par des phagocytes, tandis que la musculature longitudinale a un aspect tout à fait dégénéré.

B. *Réaction minimale.* — Lorsque le deuxième greffon est posé dans les trois premiers jours qui suivent la première greffe, ou plus d'une semaine après, les réactions immunitaires sont beaucoup plus discrètes. Le greffon prend bien; il se maintient sur son hôte mais est cependant localement attaqué par des phagocytes, tandis que ses cloisons conjonctives s'épaississent.

En résumé, par une épreuve de deuxième greffe, nous avons pu mettre en évidence une réaction immunitaire chez le Lombricien *Eisenia fœtida*. Cette réaction pouvait passer inaperçue dans le cas de première homogreffe entre animaux issus d'un même élevage.

2. Greffes éffectuées entre *Eisenia fœtida typica*, issus de régions géographiquement éloignées. — Dans ce type d'homogreffes les réactions immunitaires sont nettes. Ces réactions ne sont cependant pas identiques dans tous les cas envisagés.

Nous avons réalisé 18 types d'expériences en neuf combinaisons, chacune avec sa réciproque, chacune sur cinq à dix sujets. Au total, l'étude histologique de 108 opérés a été faite.

Un greffon de sujet originaire de Douai posé sur un porte-greffe de Talence (Gironde) est appelé Douai/Talence.

Douai/Talence	et sa	réciproque;
Talence/Bruxelles	»	»
Bergerac/Talence	»	»
Strasbourg/Talence	»	»
Fuenterrabia/Talence	»	»
Fuenterrabia/Bruxelles	»	»
Orthez/Talence	»	»
Strasbourg/Bergerac	»	»
Caen/Orthez	»	»

Nous ne rendrons pas compte de tous les résultats obtenus. Nous ne prendrons que quelques exemples caractéristiques. En outre, les faits décrits représentent une moyenne et non des observations sur un individu particulier.

A. *Exemple d'une réaction exceptionnellement forte* (*Douai/Talence*). — Tous les porte-greffes sont morts dans les quatre premiers jours qui ont suivi l'opération; un seul individu a survécu pendant 12 jours (expérience refaite six mois après avec le même résultat).

B. *Exemple d'une réaction forte comme dans le cas d'une hétérogreffe* (*Strasbourg/Talence*). — Dans les cinq premiers jours qui suivent l'opération, le greffon subit une forte attaque des phagocytes du porte-greffe. L'épiderme du greffon dégénère. L'attaque de la musculature circulaire commence au bord des plaies. La musculature longitudinale est parfois réduite aux cloisons conjonctives; elle est encombrée de phagocytes.

C. *Exemple de réactions plus douces* (*Bruxelles/Fuenterrabia*). — Dès le 5e jour après l'opération, le greffon est attaqué, d'abord près des parties

avoisinant le porte-greffe. Seule la partie centrale du greffon paraît intacte, bien qu'on remarque un grand nombre de cellules amiboïdes, phagocytaires au sein de la musculature longitudinale. Il aurait fallu pouvoir suivre la destinée de ces greffons au cours des trois semaines suivant l'opération; nous ne possédions malheureusement pas assez d'individus.

D. *Exemple de réaction apparaissant seulement au cours d'une deuxième greffe effectuée sur le même animal* (*Talence/Douai*). — Au cours de la première greffe, le greffon s'intègre bien à son hôte; son tissu conjonctif est cependant très épaissi.

Nous avons alors effectué une deuxième homogreffe, elle prend bien. Cependant, trois jours après l'opération, le greffon est attaqué dans son ensemble par les phagocytes. Le tissu fibreux est très abondant aux bords des plaies et autour du greffon. Par la suite, le porte-greffe régénère une paroi du corps à l'emplacement du greffon résorbé.

Les homogreffes entre *Eisenia fœtida* issus de régions géographiquement éloignées donnent des résultats qui, dans l'ensemble, ont confirmé notre hypothèse de travail.

Les homogreffes prennent bien, mais le greffon est rapidement attaqué par les phagocytes du porte-greffe et, en définitive, remplacé par les tissus correspondants de son hôte.

Ce type d'homogreffes semble montrer l'importance des facteurs génétiques dans le maintien d'un greffon de paroi du corps chez *Eisenia fœtida*. Le fait est bien connu chez les Vertébrés depuis les travaux de Snell (1953), Eichwald, Silmer et Wheeler (1957), cités par Calne (1962).

Dans les cas qui nous intéressent, les vers provenant d'un élevage poursuivi pendant plusieurs années sans apport extérieur, devraient constituer une population consanguine, c'est-à-dire à génotype homogène. Au contraire, chez des animaux d'origine géographique différente, on doit s'attendre à une hétérogénéité génétique, en particulier pour les facteurs éventuels d'histocompatibilité.

Nous avons remarqué que les résultats ne sont pas identiques dans les deux combinaisons :

Douai/Talence donne lieu à une réaction exceptionnellement forte, tandis que *Talence/Douai* ne montre une réaction remarquable qu'au cours de la deuxième homogreffe. De même, *Strasbourg/Talence* montre une dégénérescence complète du greffon, tandis que *Talence/Strasbourg* montre une faible réaction immunitaire.

Enfin, nous devons signaler qu'il existe des cas où nous n'avons obtenu aucune réaction immunitaire. Dans la combinaison *Orthez/Talence*, où nous obtenons une réaction remarquable, l'un des individus n'a montré aucune réaction immunitaire.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale du C. N. R. S. à Talence*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux*.)

IMMUNOLOGIE. — *Renforcement par des macrophages mobiles du pouvoir de réactivité immunitaire d'un greffon de thymocytes semi-allogéniques* (1). Note (*) de MM. **Georges Mathé** et **Jean-Louis Amiel**, présentée par M. Gaston Cordier.

Une population de cellules thymiques est 100 fois moins réactive immunologiquement qu'une population quantitativement identique de cellules ganglionnaires. L'hypothèse selon laquelle la raison de cette différence réside dans l'absence dans le thymus de centres clairs (centres composés d'histiomonocytes), donc réside dans l'absence de macrophages mobiles, est mise à l'épreuve : la présente expérience confirme cette hypothèse en montrant que l'adjonction de macrophages à une population de thymocytes, augmente nettement son pouvoir de réactivité immunitaire.

Nous avons montré en 1962 que certaines réactions immunitaires, notamment celles d'un receveur contre un greffon allogénique de peau (3) ou de rein (5), celles d'un receveur contre un antigène protéique administré dans de l'adjuvant de Freund (9), celles de l'immunité du type retardé (3), celles d'un greffon de cellules ganglionnaires [(2), (3), (4)] ou de cellules de moelle osseuse [(7), (10)] contre un receveur allogénique comporte la prolifération d'histiomonocytes, cellules macrophages libres, mobiles, à distinguer des cellules réticulaires et pseudo-endothéliales, macrophages fixes, reliées entre elles par la réticuline [(8), (9), (11)].

Ces histiomonocytes qui prolifèrent dans ces réactions ont fréquemment un cytoplasme hyperbasophile et donnent assez souvent un test de Coons direct positif (12).

Nous avons par ailleurs observé qu'une population de thymocytes s'avère 100 fois moins immunologiquement réactive qu'une population de cellules ganglionnaires (6) et rapproché cette incompétence de l'absence dans le thymus de centres clairs (centres précisément composés d'histiomonocytes), donc de la rareté des histiomonocytes dans cet organe qui s'avèrent sur les frottis de 10 à 100 fois moins fréquents que dans les ganglions [(6), (12)].

La présente expérience met cette hypothèse à l'épreuve : elle recherche si l'adjonction de macrophages mobiles à une population de cellules thymiques leur confère une réactivité immunitaire.

Matériel et méthodes. — Le test utilisé est la réaction du greffon des cellules administrées contre l'hôte.

Est précisée la mortalité dans des groupes de 20 souris F_1 ($C_{57}Bl/6 \times DBA/2$) irradiées à la dose de 500 rad (220 kV, 12 mA, 50 cm distance, 0,5 Al, 0,5 Cu) et auxquelles on a injecté, par voie veineuse, le jour de l'irradiation, des cellules de donneurs $C_{57}Bl/6$ adultes : dans tous les groupes, 10^7 cellules médullaires; dans le groupe I, $2{,}5 . 10^7$ cellules

ganglionnaires; dans le groupe II, $2{,}5.10^7$ cellules thymiques; dans le groupe III, $2{,}5.10^7$ cellules thymiques plus 10_5 macrophages; dans le groupe IV, $2{,}5.10^7$ cellules thymiques plus 10^4 macrophages; dans le groupe V, 10^5 macrophages; dans le groupe VI, 10^4 macrophages.

Les macrophages sont obtenus par la technique suivante : les donneurs reçoivent, par voie intrapéritonéale, 0,2 ml d'une solution à 500 mg par millilitre d'amidon; deux jours après, le péritoine est rincé avec 2 ml d'une solution de Tyrode héparinée. La concentration de macrophages obtenue est de l'ordre de $1{,}5.10^7$/ml.

TABLEAU I.

Mortalité de receveurs F_1 (DBA/2 × C_{57} Bl/6 *irradiés à la dose de* 500 rad *et recevant* 10^7 *cellules médullaires* C_{57} Bl/6 *selon le type du greffon lymphoïde* C_{57} Bl/6.

	Animaux morts avant le 50e jour.	Animaux survivants.
Groupe I :		
$2{,}5.10^7$ cellules ganglionnaires	20	0
Groupe II :		
$2{,}5.10^7$ cellules thymiques	6	14
Groupe III :		
$2{,}5.10^7$ cellules thymiques + 10^5 macrophages...	13	7
Groupe IV :		
$2{,}5.10^7$ cellules thymiques + 10^4 macrophages...	6	14
Groupe V :		
10^5 macrophages	0	20
Groupe VI :		
10^4 macrophages	0	20

Résultats et conclusions. — Les résultats sont résumés au tableau I. On voit : 1° que la réactivité contre l'hôte des cellules thymiques semi-allogéniques seules est très inférieure à celle des cellules ganglionnaires ($\chi^2 = 21{,}54$ pour 1 dl); 2° que la réactivité des cellules thymiques est considérablement accrue par l'addition de 10^5 macrophages (la différence entre les groupes II et III est significative à $P < 0{,}01$, $\chi^2 = 8{,}92$ pour 1 dl); 3° que cette réactivité dépend du nombre des macrophages injectés, puisque l'addition de 10^4 macrophages n'obtient aucun effet apparent; 4° que la mortalité dans le groupe II ne dépend pas du seul effet des macrophages indépendamment des cellules thymiques, puisque l'injection d'un nombre égal de macrophages dans le groupe V ne produit aucune mortalité.

On peut donc conclure de ces résultats que l'addition de macrophages renforce considérablement la réactivité immunitaire contre l'hôte d'un greffon de cellules thymiques semi-allogéniques.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Ce travail a été accompli avec l'aide de l'EURATOM, contrat n° 32.64-1-BIO.F.

(2) J. L. Binet et G. Mathé, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1852.

(3) J. L. Binet et G. Mathé, *N. Y. Acad. Sc.*, 99, 1962, p. 426.

(4) J. L. Binet, G. Mathé, G. Seman, L. Kinsky et J. L. Amiel, *Nouv. Rev. Fr. Hématol.*, 1, 1962, p. 887.

(5) R. Küss, M. Legrain, G. Mathé, R. Nedey, M. Camey, J. Desarmenien, C. M. Tubiana, M. J. Larrieu, L. Schwarzenberg, Vourc'h, M. Maisonnet et P. Delaveau, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 7, 1962, p. 1048.

(6) G. Mathé, J. L. Amiel, C. Brezin et Cl. Choquet, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 9, 1964, p. 988.

(7) G. Mathé, J. L. Amiel, L. Schwarzenberg, A. Cattan, M. Schneider, M. J. de Vries, M. Tubiana, C. M. Lalanne, J. L. Binet, M. Papiernik, G. Seman, M. Matsukura, A. M. Méry, V. Schwarzmann et A. Flaisler, *Hematopoïetic chimerism following allogenic bone marrow transplantation in man* (*Blood*, 1964, sous presse).

(8) G. Mathé, J. L. Binet, G. Seman et J. L. Amiel, *Prolifération de cellules ressemblant à l'histiocyte mobile et destin de ces cellules au cours des réactions de greffe*, p. 357, in *Rôle du système réticulo-endothélial dans l'immunité antibactérienne et anti-tumorale* (*Colloque Int. C. N. R. S.*, 1 vol., C. N. R. S., Paris, 1963).

(9) G. Mathé, J. L. Binet, G. Seman, J. L. Amiel et G. Daguet, *Cellules immunologiquement compétentes et tolérance*, p. 359, in *La tolérance acquise et la tolérance naturelle à l'égard de substances antigéniques définise* (*Colloque Int. C. N. R. S.*, 1 vol. C. N. R. S., Paris, 1963).

(10) G. Mathé, L. Schwarzenberg, M. J. de Vries, J. L. Amiel, A. Cattan, M. Schneider, J. L. Binet, M. Tubiana, C. M. Lalanne, R. Nordmann et V. Schwarzmann, *Les divers aspects du syndrome secondaire compliquant les transfusions de moelle osseuse ou de leucocytes allogéniques chez les sujets atteints d'hémopathies malignes* (*Rev. Eur. Cancer*, 1965, sous presse).

(11) G. Mathé et G. Seman, *Aspects histologiques et cytologiques des leucémies et hématosarcomes*, 1 vol., Maloine, Paris, 1963).

(12) G. Seman, R. Tenenbaum, Cl. Choquet et G. Mathé, *Divers aspects des cellules intervenant dans la production des anticorps*, in *La greffe des cellules hématopoïétiques allogéniques* (Colloque Int. C. N. R. S., 1 vol., C. N. R. S., Paris, 1965).

(Institut de Cancérologie et d'Immunogénétique,
Institut National de la Santé et de la Recherche médicale,
Association Claude Bernard
et *Hôpital Paul Brousse,*
14, *avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.)*

IMMUNOLOGIE. — *Fréquence des sérums anti-Gm et anti-D nécessaires à la détermination des groupes sériques Gm.* Note (*) de M. **Roger Audran**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Sur 13 000 sérums de sujets normaux ont été détectés 18 sérums anti-Gm(*a*), 9 sérums anti-Gm(*b*) et 2 sérums anti-Gm(*x*). Parmi 124 sérums anti-D on observe 19 sérums convenant à la détermination du facteur Gm(*a*), 10 à celle du facteur Gm(*b*) et 9 à celle du facteur Gm(*x*).

Le principe de la détermination des groupes sériques Gm consiste à rechercher l'inhibition par le sérum à examiner d'un complexe agglutinant. Ce complexe est formé d'une part par un sérum anti-Gm, d'autre part par des globules rouges humains de groupe O Rhésus positif revêtus d'anticorps anti-D incomplet grâce à une sensibilisation préalable au moyen d'un sérum anti-D convenable ([4]). Si le sérum à examiner inhibe la réaction d'agglutination précédente, il est dit Gm(+); s'il n'inhibe pas la réaction précédente, il est dit Gm(—). Ce principe de détermination est général, qu'il s'agisse du facteur Gm(*a*), du facteur Gm(*b*) ou du facteur Gm(*x*).

Les sérums anti-Gm et les sérums anti-D étant les réactifs sérologiques nécessaires à la détermination précédente, nous avons recherché la fréquence des sérums anti-Gm parmi les sérums de sujets normaux ainsi que la fréquence des sérums anti-D convenant à la détermination des groupes Gm.

Pour une telle recherche nous disposions de sérums anti-Gm et de sérums anti-D de référence, ainsi que d'un lot de 50 sérums témoins dont les facteurs Gm(*a*), Gm(*b*) et Gm(*x*) étaient connus.

1. Détection des sérums anti-Gm. — Les premiers sérums anti-Gm décrits étaient des sérums de malades atteints de polyarthrite chronique évolutive. Ropartz et coll. ([5]) ont observé que certains sérums de sujets normaux pouvaient être doués de propriétés anti-Gm(*a*), anti-Gm(*b*) ou anti-Gm(*x*).

Nous avons recherché la présence de l'activité anti-Gm sur 13 000 sérums de sujets normaux.

a. Technique. — On recherchait d'abord l'éventuel pouvoir agglutinant de chaque sérum vis-à-vis des globules rouges humains de groupe O CcDEe sensibilisés par un sérum anti-D convenable. Trois types de sérums anti-D étaient utilisés suivant que l'activité recherchée était anti-Gm(*a*), anti-Gm(*b*) ou anti-Gm(*x*). Lorsqu'un pouvoir agglutinant était observé, la spécificité anti-Gm de l'agglutination était établie en s'assurant que ce pouvoir agglutinant était inhibé par 30 sérums témoins Gm(+) et non inhibé par 30 sérums témoins Gm(—).

b. Résultats. — Le tableau I rapporte les nombres de sérums de chacun des types anti-Gm observés sur 13 000 sérums de donneurs de sang.

TABLEAU I.

Fréquence des sérums anti-Gm chez les sujets normaux.

Nombre de sujets examinés.	Sérums		
	anti-Gm(*a*).	anti-Gm(*b*).	anti-Gm(*x*).
13 000	18	9	2

Ces résultats montrent qu'on observe approximativement un sérum anti-Gm(*a*) sur 700 sérums, un sérum anti-Gm(*b*) sur 1500 sérums et un sérum anti-Gm(*x*) sur 6 000 sérums. Cette rareté des sérums normaux anti-Gm s'oppose à la fréquence relative des sérums anti-Gm de sujets atteints de polyarthrite chronique évolutive où l'on observe environ un sérum anti-Gm sur 10 sérums.

Les phénotypes Gm de ces sérums anti-Gm ont été déterminés après un chauffage à 63°C du sérum dilué au demi, qui détruit le facteur anti-Gm en respectant les facteurs Gm. Chacun des sérums anti-Gm était dépourvu du facteur Gm qu'il servait à détecter; ce résultat concorde avec la nature anticorps de l'anti-Gm démontrée par ailleurs [1].

2. DÉTECTION DES SÉRUMS ANTI-D. — Nous avons examiné 124 sérums anti-D provenant soit des femmes iso-immunisées par la grossesse, soit d'hommes volontairement immunisés contre le facteur D; le titre de ces sérums était au moins de 1/128 en réaction de Coombs.

a. Technique. — Chaque sérum anti-D servait à sensibiliser des globules rouges humains de groupe O CdDEe à raison de 10 volumes de sérum anti-D pour un volume de culot globulaire. On recherchait sur les globules rouges ainsi sensibilisés le pouvoir agglutinant de trois sérums anti-Gm, respectivement anti-Gm(*a*), anti-Gm(*b*) et anti-Gm(*x*). Lorsqu'une agglutination était observée, son inhibition spécifique était recherchée à l'aide de sérums témoins Gm(+) et Gm(—) comme précédemment. Ainsi, si l'agglutination par le sérum anti-Gm(*a*) des globules rouges sensibilisés était inhibée par les sérums Gm(*a*+) et non par les sérums Gm(*a*—), le sérum anti-D ayant servi à la sensibilisation était considéré comme spécifique du facteur Gm(*a*).

b. Résultats. — Les nombres des sérums anti-D convenant à la détermination de chacun des facteurs Gm(*a*), Gm(*b*) et Gm(*x*) sont rapportés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Fréquence des sérums anti-D convenant à la détermination des facteurs Gm(a), Gm(b) et Gm(x).

Nombre de sérums anti-D examinés.	Spécifiques		
	du Gm(*a*).	du Gm(*b*).	du Gm(*x*).
124	19	10	9

Il résulte de cette étude que les sérums anti-D propres à la détermination d'un des facteurs Gm sont relativement fréquents (environ 30 %) parmi les sérums anti-D de titre supérieur à 1/128 en réaction de Coombs.

Comme l'avaient observé Grubb (2) et Harboe (3), les sérums anti-D possèdent dans leur phénotype le facteur Gm qu'ils servent à détecter.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) R. Audran, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2234.
(2) R. Grubb, *Acta Haemat.*, 20, 1958, p. 246.
(3) M. Harboe et J. Lundeval, *Acta Path. Microb. Scandinav.*, 45, 1959, p. 337.
(4) C. Ropartz, *Rev. franç. Études Clin. et Biol.*, 5, 1960, p. 931.
(5) C. Ropartz, P. Rousseau, Y. Hemet et L. Rivat, *Nature*, 188, 1960, p. 1120.

(*Centre National de Transfusion Sanguine,*
6, *rue Alexandre-Cabanel, Paris,* 15e.)

GÉNÉTIQUE MÉDICALE. — *Monosomie partielle pour un petit acrocentrique.* Note (*) de MM. **Jérôme Lejeune, Roland Berger**, M[lles] **Marie-Odile Réthoré, Louise Archambault**, MM. **Henri Jérôme, Stéphane Thieffry, Jean Aicardi, Michel Broyer, Jacques Lafourcade, Jacques Cruveiller** et **Raymond Turpin**, Membre de l'Académie.

L'absence d'un petit chromosome acrocentrique réalise une mosaïque, 45 chr./45 chr. + « minute », chez un enfant hypotrophique et hypertonique. Les anomalies observées semblent le contre-type des stigmates de la trisomie 21.

Observation (I. P. nº 1307). — Un garçon, multimalformé (tableau I), pesant 2100 g, naît au terme de 8 mois et demi environ. Son père et sa mère, normaux, ont respectivement 28 et 27 ans. Au cours des trois premiers mois de la vie, l'enfant est opéré trois fois : à 19 jours pour sténose hypertrophique du pylore, à deux mois pour hernie inguinale gauche étranglée, contenant le testicule et un diverticule de Meckel, et à trois mois pour hernie inguinale droite avec hydrocèle.

A quatre mois un purpura thrombopénique avec hypomégacaryocytose est observé. La thrombopénie varie depuis lors entre 20 000 et 116 000 éléments par millimètre cube, associée à une éosinophilie à 13 %.

A sept mois, l'enfant pèse 3 500 g, sa taille est de 53 cm et son périmètre crânien de 31 cm. Une hypertonie considérable (poupée de bois) réduit l'ampleur des mouvements, sans atteinte articulaire. Le développement psychique est très retardé, mais l'état général est relativement satisfaisant.

A sept mois et une semaine, le décès survient brusquement au cours d'un bref épisode infectieux pulmonaire.

Examens chromosomiques. — Le père, la mère et le frère aîné du malade ont un caryotype normal.

Chez le patient, deux types de cellules sont observés (tableau II). Les cellules à 45 chromosomes comportent seulement quatre petits acrocentriques, dont l'Y bien reconnaissable. Aucun des éléments présents ne paraît anormal d'après les critères habituels.

Les cellules à 46 chromosomes diffèrent des précédentes par la présence d'un très petit élément dont la densité optique des chromatides suggère

Explication des Planches.

Planche I.

Caryotype d'une cellule à 45 chromosomes. Monosomie pour un petit acrocentrique.

Planche II.

Caryotype d'une cellule à 46 chromosomes comportant le chromosome « minute ».

TABLEAU I.

Comparaison entre les anomalies observées et les stigmates correspondants de la trisomie 21 classique.

Anomalies observées chez l'enfant.	Stigmates correspondants de la trisomie 21.
Débilité mentale : Q. D. = 1 mois et demi pour 6 mois	Débilité mentale
Hypertonie considérable	Hypotonie et hyperlaxité ligamentaire
Blépharo-chalasis externe	Épicanthus
Obliquité légère en bas et en dehors des fentes palpébrales et repli de la paupière inférieure, recouvrant la *pars tarsalis*	Obliquité en haut et en dehors
Permanence de la membrane pupillaire dont le bord libre est légèrement en retrait de la pupille	Tache de Brushfield de l'iris
Pavillon des oreilles trop grand, à conque trop large, avec conduit auditif externe large	Pavillon des oreilles à conque petite et conduit auditif étroit
Soufle systolique maximal au niveau du deuxième espace intercostal gauche	Cardiopathie fréquente, surtout canal atrio-ventriculaire
Développement très marqué des os propres du nez	Hypoplasie des os propres du nez
Microrétrognathisme marqué	Mandibule un peu petite
Angle basal (planum clivus) de 95°	—
Angles acétabulaires et iliaques trop grands : Index iliaque = 90°	Angles acétabulaires et iliaques petits : Index iliaque = 51°. Sujet normaux : 79° (1)
Hypospadias balanique	—
Treizième côte	—
Koïlonychie des deux index	Ongles parfois dystrophiques
Mésentère commun	—
Dermatoglyphes :	
Crêtes hypermatures pour l'âge	Immaturité des crêtes
Triradius axial t' et plis normaux	Triradius axial t'' et pli palmaire transverse
Triradius sous-digitaux très distaux, dans le pli de flexion. Celui du IV manque	Transversalité des crêtes de la partie distale de la paume, pelote en 9
Boucle à ouverture péronière sous le gros orteil G et à ouverture antérieure sous le gros orteil D	Champ ouvert à orientation tibiale sous le gros orteil
Activité augmentée de la phosphatase alcaline des polynucléaires (interprétation impossible en raison de la polynucléose avec éosinophilie importante)	Augmentation de la phosphatase alcaline des polynucléaires (2)
Hypogammaglobulinémie marquée	Hypergammaglobulinémie (3)
Thrombopénie marquée	—
Éosinophilie à 13 %	Taux normal ou abaissé des éosinophiles (4)
Indice de segmentation nucléaire des granulocytes normal (2,66)	Indice de segmentation nucléaire des granulocytes diminué (5)
Élimination urinaire des métabolites du tryptophane. Rapport : $\frac{\text{Acide 5-hydroxy-indolacétique}}{\text{cynurénine}}$ augmenté par rapport aux sujets témoins	Rapport : $\frac{\text{Acide 5-hydroxy-indolacétique}}{\text{cynurénine}}$ diminué par rapport aux sujets témoins (6)

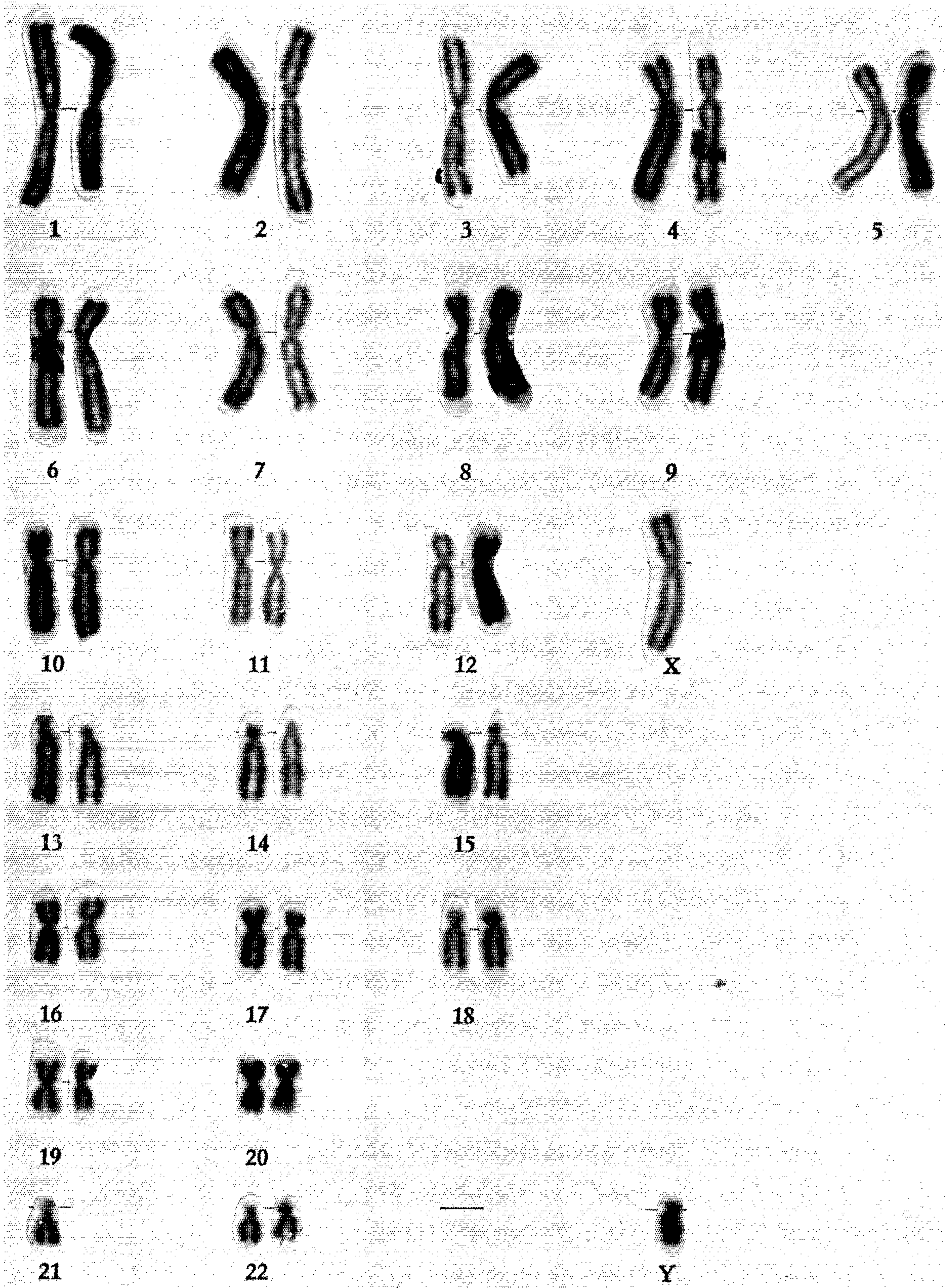
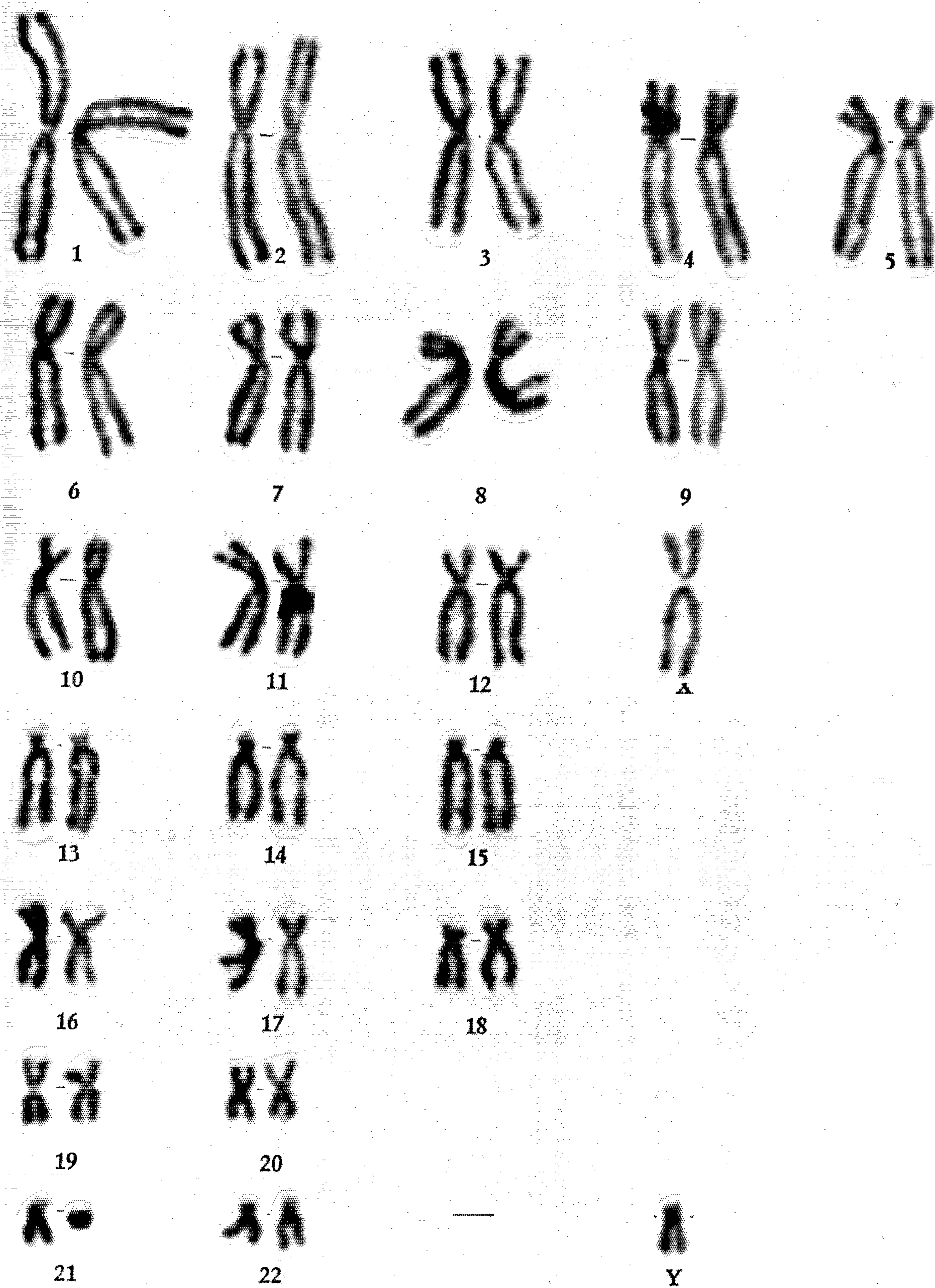

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
X
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
Y

PLANCHE II.



une structure en anneau. Cependant la petitesse de ce « minute » (1/3 à 1/2 de la longueur du bras long d'un 21) ne permet pas d'observer un aspect torique caractéristique.

TABLEAU II.

	Cellules comportant		
	4 acrocentriques.	4 acrocentriques + un « minute ».	Total.
Sang (72 h)	147	6	153
Moelle osseuse (24 h)	21	0	21
Peau (culture)	46	86	132
Aponévrose (culture)	22	93	115
Tissu sous-cutané (culture)	42	75	117
	278	260	538

Discussion. — Le « minute » est peut-être le reliquat de l'acrocentrique manquant. Deux hypothèses sont alors possibles : ou bien une translocation balancée, non décelée cytologiquement, implique une monosomie partielle pour les seules cellules à 45 chromosomes; ou bien la perte du fragment manquant implique une monosomie complète des cellules à 45 chromosomes et une monosomie partielle des cellules contenant le « minute ». Cette seconde hypothèse requiert un moins grand nombre de remaniements chromosomiques que la première.

La différence de fréquence des deux types cellulaires, dans le système médullo-sanguin et les trois lignées tissulaires, suggère un effet de sélection. Une instabilité mitotique du « minute » pourrait rendre compte de son élimination lors des premiers stades de l'embryogenèse.

Interprétation. — Bien que l'existence d'une mosaïque puisse faire varier la rigueur de ces oppositions, la comparaison entre les anomalies constatées et les stigmates de la trisomie 21 est très évocatrice de malformations en contre-type, dont les drosophiles haplo-IV et Triplo-IV fournissent l'exemple classique.

L'hypothèse d'une haploïdie 21 partielle, compatible avec les données cytologiques, pourrait rendre compte de ces faits.

Les cas connus d'haploïdie pour un petit acrocentrique se rapportent essentiellement à des clones leucémiques [(6) à (9)].

Par contre, aucun cas d'haploïdie 21 constitutionnelle n'est signalé dans la descendance de sujets porteurs d'une translocation intéressant le chromosome 21, alors que de tels accidents sont théoriquement possibles (10). Il se pourrait que la survie de ce malade ait été assurée par la présence de certains gènes, indispensables, portés par le chromosome « minute ».

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) J. CAFFEY et S. ROSS, *Pediatrics*, 17, 1956, p. 642-651.

(2) A. G. ALTER, S. L. LEE, M. POURFAR et G. DOBKIN, *J. Clin. Invest.*, 41, 1962, p. 1341.

(3) T. L. NELSON, *Amer. J. Dis. Child.*, 102, 1961, p. 369.

(4) C. BENDA, *The child with mongolism*, Grune et Stratton, New-York, 1960, p. 154-155.
(5) R. TURPIN et G. BERNYER, *Rev. Hématol.*, 2, 1947, p. 189.
(6) H. JÉRÔME, *Bull. Mém. Soc. Méd. Hôp. Paris*, 113, 1962, p. 168-172.
(7) J. RUFFIÉ et J. LEJEUNE, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 7, 1962, p. 644-647.
(8) N. B. ATKIN et M. C. TAYLOR, *Cytogenetics*, 1, 1962, p. 97-103.
(9) I. N. TOUGH, P. A. JACOBS, W. M. COURT BROWN, A. G. BAIKIE et E. R. D. WILLIAMSON, *Lancet*, i, 1963, p. 844-846.
(10) D. SPEED et S. LAWLER, *Lancet*, i, 1964, p. 403-408.
(11) J. LEJEUNE, in *Progress in Medical Genetics*, Grune et Stratton, New-York, 1964, p. 144-177.

(*Chaire de Génétique fondamentale*
et *Institut de Progenèse*,
15, *rue de l'École-de-Médecine*, *Paris*, 6e.

CANCÉROLOGIE. — *Interférence entre la chorioméningite lymphocytaire et la leucémie de Souris de Rauscher.* Note (*) de MM. **Georges Barski** et **Jung Koo Youn**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'effet leucémigène du virus de Rauscher, inoculé à la Souris sensible par voie intrapéritonéale, se trouve retardé ou annulé chez une grande proportion d'animaux inoculés 1 ou 2 jours avant, par la même voie, avec le virus de chorioméningite lymphocytaire, lui-même bien supporté par la Souris.

Dans une Note précédente nous avons démontré que les hamsters adultes en cours d'infection herpétique, provoquée par inoculation intrapéritonéale de ce virus, résistent dans leur presque totalité aux suites pathologiques majeures d'une surinfection avec le virus de polyome inoculé par la même voie 24 à 48 h plus tard (1).

Nous avons émis l'hypothèse que des phénomènes semblables d'interférence peuvent jouer un rôle capital dans l'épidémiologie des maladies malignes d'origine virale. On peut, en effet, admettre que l'issue, dans l'ensemble irrégulière, d'une infection naturelle par virus oncogènes peut dépendre de la conjoncture infectieuse dans laquelle s'opère la primo-infection avec ces virus. Si cette hypothèse est juste, on devrait pouvoir démontrer expérimentalement d'autres interférences entre infections par virus pathogènes non léthaux et les virus oncogènes, tout spécialement les virus leucémiques.

Dans le présent travail, nous avons choisi comme facteur oncogène le virus de la leucémie de Souris de Rauscher, et comme facteur interférant, après des essais infructueux avec les virus du West Nile et de la vaccine, le virus de la chorioméningite lymphocytaire.

Matériel et méthode. — Le virus de leucémie de Souris de Rauscher (2) fourni par le Docteur Rauscher, a été maintenu par passages en série chez la Souris BALB/c et utilisé sous forme d'extrait acellulaire, préparé à partir d'un broyat de rate de souris infectées, et titrant environ 10^5 DI_{50} par millilitre. Nous avons utilisé la souche Armstrong du virus de la chorioméningite lymphocytaire (CML) sous forme de suspension de cerveau de souris en solution physiologique tamponnée (PBS) et titrant 10^5 à 10^6 DI_{50} par millilitre chez les souris inoculées par voie intracérébrale.

Les souris utilisées dans ces expériences étaient exclusivement des mâles âgés de 28 à 35 jours provenant d'un élevage en colonie fermée de la souche consanguine BALB/c, particulièrement sensible au virus de Rauscher (2).

Résultats. — Le schéma de nos expériences était le suivant : des souris BALB/c étaient inoculées par voie intrapéritonéale avec 0,1 ml de suspension standard de virus de CML. Les souris témoins recevaient en même temps par la même voie 0,1 ml de PBS. A des délais différents,

mais surtout 48 h après, les souris recevaient en injection intrapéritonéale 0,1 ml de préparation du virus de Rauscher. Les animaux étaient alors soumis à une surveillance journalière : palpation de la rate et examens hématologiques.

L'inoculation du virus de la CML par voie intrapéritonéale était dans l'ensemble bien supportée. Les souris ne montraient qu'exceptionnellement quelques signes méningés et l'infection prenait facilement une allure asymptomatique et chronique, le virus pouvant être isolé à partir de la rate des animaux infectés, régulièrement 15 jours après inoculation, et dans certains cas bien au-delà de cette limite.

L'inoculation du virus de Rauscher seul (0,1 ml de suspension stock par voie intrapéritonéale) provoquait une suite de manifestations connues des descriptions antérieures [2] : érythroblastose et splénomégalie, décelable à la palpation à partir de la troisième semaine, puis une leucocytose s'accentuant progressivement jusqu'à la mort de l'animal survenant deux à trois mois après inoculation.

Ainsi chez des animaux ayant reçu le virus de Rauscher seul, on a observé dans quatre expériences indépendantes, au 30e jour après inoculation, 19 animaux sur le total de 21 (91 %) présentant une splénomégalie très importante avec le poids de la rate augmenté de 20 à 30 fois.

Par contre, dans des groupes d'animaux ayant reçu par la même voie, 48 h avant le virus de la leucémie, le virus de CML, on ne trouvait dans le même délai que 13 animaux malades sur le total de 29 (45 %).

Dans trois expériences où l'observation a été prolongée au-delà du 60e jour (*voir* tableau I) et où la proportion d'animaux atteints était de 93 % chez les témoins, elle n'était que de 47 % chez les souris préinoculées avec le CML (tableau I).

TABLEAU I.

Résultats d'inoculation de souris BALB/c *avec le virus de Rauscher précédé ou non de* CML.

(Résultats cumulatifs de trois expériences, 60e jour d'observation.)

Inoculation de virus.	Nombre total de souris.	Splénomégalie. Souris. Nombre.	Splénomégalie. Souris. %.	Splénomégalie. Temps moyen d'apparition. (jours).	Survie moyenne de souris splégano-mégaliques.
Rauscher seul	15	14	93	17	58,7
CML et Rauscher (après 48 h)	17	8	47	28	59,3

La préinoculation avec le CML non seulement protégeait une proportion importante de souris contre les suites d'infection avec le virus de Rauscher, mais elle retardait aussi très nettement l'apparition de la splénomégalie chez les animaux atteints. Ce même retard concernait l'ensemble des signes hématologiques de la maladie de Rauscher : érythroblastose et leucocytose globale (tableau II).

TABLEAU II.

Signes hématologiques et résultats d'autopsie des souris 34 jours après inoculation du virus de Rauscher précédé ou non par le CML (expérience n° 2).

	Virus Rauscher seul.					Virus CML et 48 h après virus Rauscher.				
	Souris individ.				Moyenne.	Souris individ.				Moyenne.
Splénomégalie à la palpation	+++	++++	++++	++++		—	+	+	++	
Poids de la rate (g)	1,8	3,5	3,0	2,9	2,75	0,1	0,3	0,4	0,9	0,4
Augmentation du foie.	+	+	+	+		—	—	—	—	
Leucocytes en milliers par mm³	13,6	24,5	36,5	40,1	28,7	12,0	12,8	13,0	10,4	12,0
Pour-cent d'érythroblastes dans la formule leucocytaire	3	63	30	53		3	0	0	3	

Cependant, comme il apparaît des données du tableau I, lorsque le processus pathologique dû au virus leucémique se déclenchait, même avec du retard causé par l'interférence avec la CML, son évolution devenait au moins aussi rapide que chez les témoins, et le temps de survie chez les animaux positifs se rapprochait de celui des témoins sans CML.

Ajoutons enfin que dans une expérience où des lots de six à sept souris ont été préinoculés avec le CML comparativement 48 h, 72 h ou 5 jours avant d'avoir reçu l'injection standard de virus de Rauscher, nous avons observé un retard significatif dans l'apparition de splénomégalie uniquement dans le lot de 48 h.

Conclusions. — Il ressort de nos expériences que la souris infectée avec le virus de la CML devient réfractaire à un degré important à la surinfection avec le virus de leucémie de Rauscher, ce qui se traduit par une diminution significative de la proportion d'animaux positifs et un retard également significatif dans l'apparition des symptômes leucémiques. Ces résultats sont à rapprocher des expériences de Nadel et Haas ([3]) ainsi que de Jungeblut et Kodza sur la leucémie transmissible de Cobaye et le virus de CML ([4]).

Il est intéressant de constater que l'infection par la souche Armstrong de CML s'est révélée dans nos expériences efficace dans son interférence surtout à son stade précoce, malgré le développement notoirement chronique de cette infection lorsqu'elle est produite chez la Souris par inoculation intrapéritonéale. Il existe ici apparemment une analogie avec nos résultats précédents d'interférence entre herpès et polyome chez le Hamster ([1]).

D'autres expériences sont indispensables pour éclaircir les limitations dans le temps de l'effet protecteur conféré à la Souris par le CML vis-à-vis du virus leucémique. Toutefois, les résultats déjà acquis confirment la présomption que le processus infectieux par un virus pathogène

et notamment dans le cas où ce processus reste asymptomatique, peut déterminer l'issue de la primoinfection par virus leucémique.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) G. BARSKI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5459.

(2) F. J. RAUSCHER, *J. Nat. Cancer Inst.*, 29, 1962, p. 515-543.

(3) E. M. NADEL et V. H. HASS, *J. Nat. Cancer Inst.*, 17, 1956, p. 221-231.

(4) C. W. JUNGEBLUT et H. KODZA, *Arch. Ges. Virusforsch.*, 12, 1963, p. 552-560.

(*Laboratoire de Culture de Tissus, Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 9 DÉCEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est invitée à la cérémonie commémorative, organisée par l'**Accademia nazionale dei Lincei**, le 12 décembre 1964 à Rome, en souvenir de M. *Gino Cassinis* décédé.

L'Académie est informée du **Symposium on thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials and Atomic Transport in Solids**, patronnés par l'**International Atomic Energy Agency** et la **Commission on Thermodynamics and Thermochemistry of the International Union of Pure and Applied Chemistry** qui aura lieu à Vienne (Autriche) les 22 et 27 juillet 1965.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire Perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut Géographique National : *Bulletin d'information*, n° 1,

2° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A. : n° R 2434 : *Le radon et ses dérivés à vie courte dans la basse atmosphère*, par Jean Servant (Thèse, Paris); Rapport C. E. A. : n° R 2444 : *Études d'alliages plutonium-fer et d'alliages uranium-plutonium-fer*, par Ehud Avivi.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Henri Villat** signale la présence de M. **John Carstoiu**, Président de l'International Consultant Scientists Corporation de Boston (Massachusetts).

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Stockholm (Suède) le 7 novembre 1964, de M. **Hans von Euler-Chelpin**, Correspondant pour la Section de Chimie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **Jean Roche**.

PRÉSENTATIONS DÉSIGNATIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à la formation d'une liste de candidats à la place de Membre nommé, du Conseil des Observatoires Astronomiques, vacante par la mort de M. *Gustave Ribaud*.

Le nombre des votants étant de 40 :

Pour la première ligne.....	M. **André Danjon** obtient	39	suffrages
	M. **Jean Lecomte** »	1	suffrage
En seconde ligne..........	M. **Jean Lecomte** »	36	suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne................	M. **André Danjon**
En seconde ligne.................	M. **Jean Lecomte**

RENOUVELLEMENT ANNUEL DU BUREAU ET DES COMMISSIONS ADMINISTRATIVES.

A l'unanimité des suffrages exprimés : M. **Maurice Roy** est élu vice-président pour l'année 1965. MM. **Albert Caquot** et **Roger Heim** en remplacement de M. *Louis Fage* décédé sont élus Membres des Commissions administratives.

A 16 h l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1964.

La contribution de l'Espagne au progrès de la cosmographie et de ses techniques (1508-1624), par G. de Miranda. Université de Paris, Palais de la Découverte, série D, 1963; 1 fasc. 18 cm.

La vie et l'œuvre de Chevreul. Aperçu chronologique, par Georges Kersaint. Extrait. du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1964, p. 1657; 1 extrait 27 cm.

Manuel de paléontologie végétale, par Léon Moret. Troisième édition, revue, corrigée et augmentée d'un Addendum. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24 cm.

Louis Fage (1883-1964), par Albert Vandel. Extrait des *Annales de spéléologie*, tome XIX, fasc. 2. Moulis (Ariège), Laboratoire souterrain du C. N. R. S., 1964; 1 fasc. 25 cm.

La science contemporaine, par Louis Leprince-Ringuet. 1. *Les sciences physiques et leurs applications*. Paris, Éditions Larousse, 1964; 1 vol. 30 cm (présenté par M. Louis Leprince-Ringuet).

Andreæ Versalii Bruxellensis, Scholæ medicorum Patauinæ professoris de Humani corporis fabrica Libri septem. Impression anastosique, Bruxelles, Culture et civilisation, 1964; 1 vol. 42 cm.

Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines, par Denis M. Shaw. Préface de Marcel Roubault. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24 cm.

Les problèmes de l'information. Colloque organisé à Paris, à la Maison de la Chimie, les 10, 11 et 12 avril 1964. Paris, Grand Orient de France; 1 vol. 24 cm.

Définition des fonctions eulériennes par des équations fonctionnelles, par Jean Anastassiadis. Extrait du *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CLVI, Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude du processus de la fission thermique de l'uranium* 235, par Mostafa Chahrtache. Thèse. Rapport CEA-R 2408. *Contribution à l'étude thermodynamique des oxydes non stœchiométriques* UO_{2+x} *et* Fe O_{1+x}, par Paul Gerdanian. Thèse. Rapport CEA-R 2438. *Contribution à l'étude de la soudure des métaux par faisceau d'électrons*, par Jacques Stohr. Thèse. Rapport CEA-R 2507. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1964; 3 fasc. 27 cm.

Chabert de Cogolin et l'expédition de Louisbourg, par Roland Lamontagne. Montréal, Les éditions Leméac, 1964; 1 vol. 21,5 cm.

Traité de la méthode scientifique, par René Leclercq. Paris, Dunod, 1964; 1 vol. 21,5 cm.

Centre national d'études spatiales. *Rapport d'activité* 1er juillet 1963-1er juillet 1964; 1 fasc. 27 cm.

Aspects théoriques et industriels de la lyophilisation, par Louis Rey, in *Actualités scientifiques et industrielles*, 1316, Paris, Hermann, 1964; 1 vol. 25 cm (en langues française et anglaise).

Introduction to astrophysics the stars, by Jean Dufay. Translated from the French by Owen Gingerich. New York, Dover Publications, 1963; 1 vol. 21,5 cm.

Morphologie de la Méditerranée occidentale, par Jacques Bourcart. Extrait de *Geologischen Rundschau*, Band, 53, 1963; 1 extrait 23 cm.

Manuel des inoculations et prélèvements chez les animaux de laboratoire, par Pierre Lépine, J. Cadillon et L. Chaumont. Paris, Masson, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Résultats scientifiques des campagnes de la Calypso. Fasc. VI. Paris, Masson, 1964; 1 fasc. 28,5 cm.

Problèmes soulevés par la géographie du fond de la Méditerranée, par JACQUES BOURCART. Estratto dal *Giornale di geologia*. 2e série, vol. XXXI, 1963. Volume dedicato a MICHELE GORTANI. Bologna, Museo geologico Giovanni Capellini, 1963; 1 fasc. 24,5 cm.

Les grands problèmes des sciences, 17, *La thermodynamique de la particule isolée* (*ou thermodynamique cachée des particules*), par LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Association Euratom-CEA. Rapport 2456. *Études d'interactions faisceau-plasma en la présence d'un champ magnétique*, par CLAUDE ÉTIÉVANT. Thèse. Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Comparaisons multiples en biologie. Quelques problèmes courants et perspectives nouvelles, par JEAN TH. MATSAKIS. Toulouse, Laboratoire de Zoologie de la Faculté des sciences, s. d.; 1 vol. 24,5 cm.

Centenaire de la création d'un enseignement de chimie organique au Collège de France. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1964, p. 1681; 1 tirage à part, 27 cm.

L'action de la vincaleucoblastine sur la mitose chez Triturus helveticus *Raz*, par PAUL SENTEIN. Extrait de *Chromosoma* (Berl.), tome 15, 1964, p. 416-456; 1 fasc. 23 cm.

Carte de la végétation de la France, no 56, *Bordeaux*, à l'échelle de 1/200 000, par M. IZARD, G. LASCOMBES, D. LAVERGNE, CL. LEREDDE et P. REY, avec la collaboration de BARRÈRE et PAPY, pliée en 1 fasc. 38 cm.

Salinizarea secundară a solului, de AL. MAIANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24 cm.

Industria rominiei 1944-1964, de VASILE MALINSCHI, ROMAN MOLDOVAN et VASILE RAUSSER. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24 cm.

Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Documents relatifs à l'histoire de la science nationale* (*Russe*) *dans les Archives de Paris*, par A. T. GREGORIAN et A. P. IOUCHKEVITCH, 1964; 1 extrait 25,5 cm.

Annuaire du Collège de France, 64e *année*. Paris, Imprimerie nationale, 1964; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Comité international des Poids et Mesures. *Comité consultatif d'électricité*, 10e session, 1963, 2-3 mai. Paris, Gauthier-Villars, 1964, 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Pierre Tardi).

Université de Paris. Palais de la Découverte, Série A 307 : *Méthodes de détermination du profil des raies spectrales*, par ROBERT LENNUIER; 1 fasc. 18 cm.

Congrès géologique international. Commission internationale de Stratigraphie. *Colloque du Jurassique*, Luxembourg, 1962. Luxembourg, Publication de l'Institut Grand-ducal, Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques, 1964; 1 vol. 27,5 cm.

Séminaire sur la protection contre les dangers du tritium. Préface de K. Z. MORGAN. Le Vésinet, 16-18 avril 1964. Édité par le Service central de protection contre les rayonnements ionisants (INSERM), 1964; 1 vol. 27 cm (multicopié).

International Council of scientific Unions. *International upper mantle project*. Report no 1. Los Angeles, Secretariat of the Upper Mantle Committee, 1964; 1 vol. 23 cm.

Travaux faits dans les laboratoires du Muséum national d'histoire naturelle pendant l'année 1963. Extrait du *Bulletin du Muséum*, 2e série, tome 36, fasc. 1, janvier 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

Claude Bernard on experimental medicine-some unpublished notes, by HEBBEL E. HOFF, ROGER GUILLEMIN and EDWART SAKIZ. Reprinted from *Perspective in biology and medicine*. Vol. VIII, no 1, 1964, University of Chicago; 1 fasc. 24 cm.

Office national d'études et de recherches aérospatiales. *Nappes de tourbillons déferlants des bords d'attaque des ailes en delta*, par ROBERT LEGENDRE. Édition provisoire; 1 fasc. 27 cm (en langue anglaise).

Carte minière du globe sur fond tectonique au 1/200 000, par P. LAFFITTE et P. ROUVEYROL. *Notice explicative*; extrait des *Annales des Mines*, décembre 1964; 1 fasc. 26,5 cm et Feuilles nos 1 à 12 en 6 planches 65,5 × 51 cm.

UNESCO. Congrès géologique international et Union internationale des Sciences géologiques. Commission de la carte géologique du Monde. *Légende de la carte métallogénique de l'Europe* à l'échelle de 1/250 000; 1 fasc. 27,5 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Complexes unitaires minimaux d'un demi-groupe.*
Note (*) de Mlle **Nicole Chaptal**, présentée par M. René Garnier.

Un complexe U d'un demi-groupe D est unitaire à droite ([1]) si

$$xu \in \mathrm{U}, \quad x \in \mathrm{D}, \quad u \in \mathrm{U} \Rightarrow x \in \mathrm{U}.$$

On définit symétriquement un complexe unitaire à gauche.

Un complexe unitaire à droite U de D est unitaire à droite minimal, si et seulement si, il n'existe pas de complexe U' unitaire à droite dans D, contenu strictement dans U, c'est-à-dire quel que soit $\mathrm{U}' \subset \mathrm{U}$, il existe $x \in \mathrm{D} - \mathrm{U}'$ et $u' \in \mathrm{U}'$ tels que $xu' \in \mathrm{U}'$.

Remarque 1. — Si l'on fait $\mathrm{U}' = \{u\}$, on obtient : étant donné un complexe unitaire à droite minimal U, non réduit à un seul élément, alors, $\forall u \in \mathrm{U}$, il existe $u'' \in \mathrm{U}$, $u'' \neq u$ tel que $u''u = u$.

Remarque 2. — Les complexes unitaires d'un même côté formant une famille de Moore, les complexes d'un même côté minimaux sont deux à deux disjoints.

A. Cas d'un demi-groupe quelconque. — Dans ce paragraphe D désigne un demi-groupe quelconque.

Proposition 1. — *Soit* U *un complexe unitaire à droite minimal de* D, U *non réduit à un seul élément. Alors :*

$$(1) \qquad \forall u \in \mathrm{U} : \quad \mathrm{U}u = \{u\}.$$

En effet : Soit u appartenant à U. D'après la remarque 1 : il existe u' appartenant à U, $u' \neq u$, tel que $u'u = u$. Soit V l'ensemble des éléments v de U vérifiant $vu = u$; $\mathrm{V} \neq \emptyset$ puisqu'il contient u'.

Considérons une équation de la forme $xv = v'$, où v et $v' \in \mathrm{V}$, $x \in \mathrm{D}$. Multiplions à droite les deux membres par u :

$$xv.u = v'u; \qquad x.vu = v'u; \qquad xu = u.$$

Il s'ensuit que $x \in \mathrm{V}$. V est donc un complexe unitaire à droite, $\subseteq \mathrm{U}$; Par suite de la minimalité de U : V = U. Par conséquent, on a (1).

Remarque 3. — Dans D, soit $\mathrm{U} = \{u\}$ mais tel que l'équation $xu = u$ admette au moins une solution. Alors $xu = u$ entraîne $x \in \mathrm{U}$, c'est-à-dire $x = u$ et, par suite, $u^2 = u$ et U vérifie (1). Ceci est en particulier le cas lorsque u est net à gauche dans D.

Proposition 2. — *Soit* U *un complexe unitaire à droite de* D, *tel que :*

$$(1) \qquad \forall u \in \mathrm{U} : \quad \mathrm{U}u = \{u\}.$$

Alors U *est :*

1° *un sous-demi-groupe de* D;

2° *un complexe unitaire à droite minimal de* D, *et par conséquent un sous-demi-groupe unitaire à droite minimal de* D.

En effet : La condition (1) entraîne que U est un sous-demi-groupe. Soit U′ un complexe de D, contenu strictement dans U, et soit $y \in U - U'$; l'équation $xu' = u'$ où u' appartient à U′ admet tout élément de U pour solution d'après (1). En particulier : $yu' = u'$, et par conséquent, U′ n'est pas unitaire à droite.

Corollaire 1. — *Un complexe non réduit à un seul élément,* U *de* D *ne peut être unitaire à droite minimal dans* D *que si chaque élément u de* U *est permis à gauche dans* U (*donc idempotent*). U *est un anti-semi-groupe à gauche* ([3]).

Corollaire 2. — *Étant donné dans* D *un complexe* U *non réduit à un seul élément, il y a équivalence entre les deux assertions :*

1° U *est un complexe unitaire d'un côté minimal;*

2° U *est un sous-demi-groupe unitaire du même côté minimal.*

Théorème 1. — *Pour qu'un complexe* U *unitaire à droite et non réduit à un seul élément, d'un demi-groupe quelconque* D, *soit unitaire à droite minimal, il faut et il suffit que :*

$$(1) \qquad \forall u \in U : \quad Uu = \{u\}.$$

D'après la remarque 3, on voit que s'introduisent deux sortes de complexes unitaires à droite; d'une part, ceux qui ne sont pas réduits à un seul élément, ou ceux qui sont de la forme $U = \{u\}$ mais tels qu'il existe x dans D vérifiant $xu = u$; d'autre part, ceux de la forme $U = \{u\}$ avec $xu \neq u$ quel que soit x dans D. On est amené à appeler complexe trivialement unitaire à droite, tout complexe U de D tel que $\forall u \in U$, l'équation $xu \in U$ n'admette pas de solution x dans D. Le théorème 1 se généralise en le

Théorème 1′. — *Pour qu'un complexe* U *unitaire, et non trivialement unitaire à droite d'un demi-groupe quelconque* D, *soit unitaire à droite minimal, il faut et il suffit que* U *vérifie* (1).

Propriétés de transfert :

1° Soit U (resp. V) un complexe unitaire à droite minimal dans le demi-groupe A (resp. B). Alors $U \times V$ est un complexe unitaire à droite minimal dans le demi-groupe $A \times B$;

2° Soit U un complexe unitaire à droite minimal d'un demi-groupe D. Si α est un homomorphisme surjectif de D sur $\overline{D}$, alors αU est unitaire à droite minimal dans $\overline{D}$;

3° Soit φ un homomorphisme injectif de D dans D′. Si U′ est un complexe unitaire à droite minimal de D′, contenu dans $\varphi(D)$, alors $\varphi^{-1}(U')$ est unitaire à droite minimal dans D.

B. Cas d'un demi-groupe complètement simple sans zéro. — Dans ce paragraphe D désigne un demi-groupe complètement simple sans zéro.

Proposition 3. — *Soit* U *un complexe unitaire à droite de* D *et soit* R *un idéal à droite minimal de* D *tel que* $U \cap R \neq \emptyset$. *Alors tout idempotent appartenant à* R, *appartient à* U.

En effet : D étant somme de ses idéaux à droite minimaux, il existe un tel idéal R dont l'intersection avec U est non vide. Soit $u \in U \cap R$. Pour tout idempotent e appartenant à R on a $R = eD$. Il s'ensuit qu'il existe x dans D tel que

$$u = ex; \quad eu = e^2 x = ex = u,$$

et puisque U est unitaire à droite, e appartient à U.

Soit R un idéal à droite minimal de D.

Lemme 1. — *Soient* e_α *et* e_β *deux idempotents de* D.

$$e_\alpha D \cap D e_\beta = e_\alpha D e_\alpha = e_\alpha D e_\beta.$$

Lemme 2. — *Soient* e_α *et* e_β *deux idempotents distincts appartenant à* R. *L'équation*

(2) $$x e_\alpha = e_\beta$$

n'admet pas de solution x *dans* D.

En effet : Quel que soit x appartenant à D, $xe_\alpha \in De_\alpha = L_\alpha$ idéal à gauche minimal de D [2]. $e_\beta \in R = e_\alpha D$ par hypothèse. Si x est solution de (2), alors

$$e_\beta \in e_\alpha D \cap D e_\alpha = e_\alpha D e_\alpha = G_\alpha$$

groupe maximal ayant e_α pour élément unité; ceci entraîne $e_\alpha = e_\beta$, ce qui est contraire à l'hypothèse.

Lemme 3. — *Soit* e_α *un idempotent appartenant à* R. *Alors quel que soit* $x \in D - R$: $xe_\alpha \neq xe_\alpha$.

En effet : Soit $x \in D - R$; D étant somme de ses idéaux à droite minimaux, il existe un tel idéal, soit R′, tel que $x \in R'$; $xe_\alpha \in R'$ et, par suite, $xe_\alpha \neq e_\alpha$ puisque les idéaux à droite minimaux sont disjoints.

Remarque 4. — Tout idempotent e appartenant à R est unité à gauche pour tout élément de R puisque $R = eD$.

Lemme 4. — *Soit* $\mathfrak{J}'$ *l'ensemble des idempotents de* D *appartenant à* R, *et soit* $e_\alpha \in \mathfrak{J}'$. — *Alors* $x \in D$ *est solution de*

(3) $$xe_\alpha = e_\alpha \quad \textit{si et seulement si } x \in \mathfrak{J}'.$$

En effet : D'après le lemme 3, pour que x soit solution de (3), il faut que $x \in R$. $R = e_\beta D \ \ \forall e_\beta \in \mathfrak{J}'$; $R = \sum_{e_\beta \in \mathfrak{J}'} G_\beta$, où G_β est le groupe maximal de D ayant e_β pour élément unité.

Si $x \in G_\alpha = Re_\alpha$, alors $xe_\alpha = e_\alpha$ équivaut à $x = e_\alpha$.

Considérons alors le cas où $x \in G_\beta$ ($e_\beta \in \mathcal{J}'$; $e_\beta \neq e_\alpha$). x peut se mettre sous la forme $x = \xi e_\beta$, où $\xi \in R$. Soit φ l'application qui à x associe l'élément $y = \xi e_\alpha$. φ est un isomorphisme de G_β sur G_α [2]. Le noyau de $\varphi = \varphi^{-1}(e_\alpha)$ est réduit à $\{e_\beta\}$; c'est-à-dire e_β est le seul élément de G_β tel que

$$\varphi e_\beta = \varphi(e_\beta . e_\beta) = e_\beta e_\alpha = e_\alpha$$

(d'après la remarque 4). Donc si $x \in G_\beta$, $xe_\alpha = e_\alpha$ équivaut à $x = e_\beta$.

Des lemmes 2, 3, 4 suit la

PROPOSITION 4. — *Dans* D, *l'ensemble des idempotents appartenant à un même idéal à droite minimal est un complexe unitaire à droite.*

THÉORÈME 2. — *Dans un demi-groupe complètement simple sans zéro* D, *tout complexe unitaire à droite minimal est contenu dans un idéal à droite minimal et c'est l'ensemble des idempotents de cet idéal.*

Ceci résulte immédiatement des propositions 3 et 4.

COROLLAIRE. — *Dans un demi-groupe complètement simple sans zéro* D, *tout complexe unitaire d'un côté contient au moins un complexe unitaire du même côté minimal.*

En effet : Soit U un complexe unitaire à droite de D; U contient l'ensemble des idempotents d'au moins un idéal à droite minimal d'après la proposition 3, c'est-à-dire d'après le théorème 2, U contient au moins un complexe unitaire à droite minimal.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) P. DUBREIL, *Algèbre*, 1, Gauthier-Villars, Paris, 1954.
([2]) S. SCHWARZ, *Czechoslovak Math. J.*, 1951, p. 41-53.
([3]) G. THIERRIN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 177.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ALGÈBRE. — *Étude de certains anneaux A liés aux sous-modules compléments d'un A-module.* Note (*) de M. **Guy Renault**, présentée par M. Henri Villat.

On détermine certains anneaux A tels que, pour tout A-module M, les sous-modules compléments dans M peuvent être définis au moyen des idéaux à gauche maximaux de A.

1. Sous-modules quasi purs d'un A-module. — A désignant un anneau unitaire, on notera A_s le A-module à gauche A.

Définition 1.1. — Soit M un A-module, un sous-module X de M sera dit *quasi pur* s'il vérifie la propriété suivante :

Si P est un idéal à gauche maximal de A et f une application linéaire de P dans X qui se prolonge en une application linéaire de A_s dans M, alors f se prolonge en une application linéaire de A_s dans X.

Proposition 1.1. — *Soient M un A-module et X un sous-module complément dans M, alors X est un sous-module quasi pur.*

La proposition se démontre en utilisant le fait que les sous-modules compléments dans M sont les traces sur M des sous-modules injectifs d'une enveloppe injective de M [1].

Définition 2.1. — On appellera C-anneau, un anneau vérifiant la condition suivante :

(C) *Pour tout A-module E et tout sous-module propre essentiel M de E le socle de E/M est non nul.*

Exemples :

1. Les anneaux de Dedekind, les anneaux artiniens sont des C-anneaux.

2. Soient K un corps commutatif et N l'ensemble des entiers positifs, l'anneau produit $A = K^N$ n'est pas un C-anneau car si I désigne le socle de A le socle de A/I est nul.

Théorème 1.1. — *Soient A un C-anneau et M un A-module, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) X *est un sous-module complément dans* M;

(ii) X *est un sous-module quasi pur.*

Pour prouver que (ii) $\Rightarrow$ (i) on montre que si X est un sous-module quasi pur, alors X n'admet pas d'extension essentielle propre dans M et, par suite, c'est un sous-module complément.

Si l'anneau A ne vérifie pas (C); il existe un A-module E et un sous-module propre essentiel M tel que le socle de E/M est nul; il est clair que M est un sous-module quasi pur de E, mais ce n'est pas un sous-module complément.

2. STRUCTURES DES C-ANNEAUX.

PROPOSITION 1.2. — *Pour qu'un anneau* A *soit un* C-*anneau, il faut et il suffit que pour tout idéal à gauche* J *essentiel dans* A_s *le socle de* A_s/J *soit non nul.*

La condition est évidemment nécessaire; réciproquement soit M un sous-module essentiel d'un A-module E et soit $x \neq o$, $x \in E/M$. L'annulateur J de x est un idéal à gauche essentiel dans A_s, il existe par suite $a \in A$, $a \notin J$ et un idéal à gauche maximal P tels que $Pa \in J$, il en résulte que P est l'annulateur de $ax \neq o$ et le socle de E/M est non nul.

La démonstration précédente montre de plus que le socle de E/M est un sous-module essentiel.

COROLLAIRE. — *Tout anneau quotient d'un* C-*anneau est un* C-*anneau; tout produit fini de* C-*anneaux est un* C-*anneau.*

Le corollaire ne s'étend pas aux produits infinis de C-anneau, comme le montre l'exemple 2 ci-dessus.

Soit M un A-module, un idéal bilatère premier P de A sera dit associé à M s'il existe un sous-module non nul N de M, tel que P soit l'annulateur de tout sous-module non nul de N.

PROPOSITION 2.2. — *Soit* $\mathfrak{a}$ *un idéal à gauche essentiel d'un* C-*anneau* A *tel qu'il existe un seul idéal bilatère premier* P *associé à* $A_s/\mathfrak{a}$, *alors* $\mathfrak{a}$ *est* P-*tertiaire* [2].

Cette propriété se démontre en utilisant le fait que le socle de $A_s/\mathfrak{a}$ est un sous-module essentiel. On peut, d'autre part, montrer l'existence d'un radical tertiaire pour tout idéal à gauche essentiel.

PROPOSITION 3.2. — *Soit* $\mathfrak{a}$ *un idéal à gauche essentiel dans* A_s *alors* $\mathfrak{a}$ *est intersection sans éléments superflus d'idéaux* P_i-*tertiaires où les* P_i *sont les idéaux bilatères premiers associés à* $A_s/\mathfrak{a}$.

Cela résulte de la proposition précédente et de la décomposition du socle S de $A_s/\mathfrak{a}$ en somme directe de sous-modules S_P admettant un seul idéal bilatère associé.

THÉORÈME 1.2. — *Soit* A *un anneau, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) A *est un* C-*anneau;*

(ii) *a. Tout idéal à gauche essentiel dans* A_s *est intersection sans éléments superflus d'idéaux tertiaires;*

b. Si q *est un idéal essentiel tertiaire le socle de* A_s/q *est non nul.*

COROLLAIRE. — *Pour qu'un anneau* A *noethérien à gauche soit un* C-*anneau il faut et il suffit que pour tout idéal à gauche essentiel* $\mathfrak{a}$, $A_s/\mathfrak{a}$ *soit un* A-*module de longueur finie.*

On peut montrer en outre que si P est un idéal bilatère premier essentiel, alors A/P est un anneau simple.

Cas particulier. — On suppose de plus que l'anneau A vérifie la condition suivante :

(H) *Pour tout* A-*module monogène* M, *il existe des éléments* $x_1, \ldots, x_n$ *de* M *tels que* $\text{Ann}(M) = \bigcap_{i=1}^{n} \text{Ann}(x_i)$.

Proposition 4.2. — *Soit* A *un* C-*anneau vérifiant* (H); *tout idéal bilatère premier* essentiel *est maximal.*

Cela se montre en utilisant un lemme de [2] (p. 85).

Proposition 5.2. — *Soit* A *un anneau noethérien à gauche vérifiant* (H); *pour que* A *soit un* C-*anneau il faut et il suffit que tout idéal bilatère premier essentiel soit primitif.*

Pour démontrer cette propriété on utilise, d'une part la correspondance biunivoque entre les types d'injectifs indécomposables et les idéaux bilatères premiers, d'autre part le fait que si P est un idéal bilatère premier associé au A-module A_s/J où J est un idéal à gauche essentiel, alors P est un idéal essentiel.

Proposition 5.3. — *Soit* A *un* C-*anneau, alors pour tout* A-*module* M *non nul le cœur*

(3) C (M) *est non nul.*

Il suffit de supposer le sous-module singulier J (M) non nul, il existe donc $x \neq 0$, $x \in M$ tel que $\text{Ann}(x) = \mathfrak{a}$ soit un idéal à gauche essentiel dans A_s, et l'on peut donc trouver $a \in A$, $a \notin \mathfrak{a}$ est un idéal à gauche maximal P tels que $\text{Ann}(ax) = P$ et $ax \in C(M)$.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3222.

(2) L. Lesieur et R. Croisot, *Algèbre noethérienne non commutative* (*Mémorial des Sciences mathématiques*, 1963).

(3) L. Lesieur et R. Croisot, *J. Math. pures et appl.*, 42, 1963, p. 367-407.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

ALGÈBRE DE BOOLE. — *Introduction de variables surabondantes dans une fonction booléenne et applications.* Note (*) de M. **Fernand Lapscher**, présentée par M. Jean Leray.

La théorie présentée permet de faire correspondre à toute fonction générale incomplète, une fonction dépendant de variables surabondantes ce qui est intéressant pour sa réalisation au moyen d'opérateurs donnés.

1. Définitions. Propriétés simples. — Soient les variables générales [1] disjointes X, Y, Z, la fonction générale incomplète F(X, Z) dont les bornes inférieure et supérieure sont notées $\underline{F}(X, Z)$ et $\overline{F}(X, Z)$ et la fonction simple incomplète $h(X, Y)$. Considérons la fonction générale incomplète définie ainsi :

$$\begin{cases} G(X, Y, Z) = F(X, Z) & \text{si} \quad h(X, Y) = 0, \\ G(X, Y, Z) = \emptyset & \text{si} \quad h(X, Y) = 1. \end{cases}$$

Ses bornes s'écrivent :

$$\begin{cases} \underline{G}(X, Y, Z) = \underline{F}(X, Z)\, h'(X, Y), \\ \overline{G}(X, Y, Z) = \overline{F}(X, Z) + h(X, Y). \end{cases}$$

Les bornes de son complément G'(X, Y, Z) et de sa duale G*(X, Y, Z) ont pour expressions

$$\begin{cases} \underline{G'}(X, Y, Z) = \overline{F'}(X, Z)\, h'(X, Y), \\ \overline{G'}(X, Y, Z) = \underline{F'}(X, Z) + h(X, Y); \end{cases}$$

$$\begin{cases} \underline{G^*}(X, Y, Z) = \overline{F^*}(X, Z)\, h^*(X, Y), \\ \overline{G^*}(X, Y, Z) = \underline{F^*}(X, Z) + h'^*(X, Y). \end{cases}$$

2. Cas particulier. — Nous supposerons dorénavant que :

1° l'ensemble de variables simples représenté par Z est vide;

2° la condition $h(X, Y) = 0$ est donnée sous la forme explicite $Y = Y(X)$.

Les définitions et expressions précédentes deviennent :

$$\begin{cases} G(X, Y) = F(X) & \text{si} \quad Y = Y(X), \\ G(X, Y) = \emptyset & \text{si} \quad Y \neq Y(X); \end{cases}$$

$$\begin{cases} \underline{G}(X, Y) = \underline{F}(X)\,[Y \odot Y(X)]^{\times}, \\ \overline{G}(X, Y) = \overline{F}(X) + [Y \oplus Y(X)]^{+}; \end{cases}$$

$$\begin{cases} \underline{G'}(X, Y) = \overline{F'}(X)\,[Y \odot Y(X)]^{\times}, \\ \overline{G'}(X, Y) = \underline{F'}(X) + [Y \oplus Y(X)]^{+}; \end{cases}$$

$$\begin{cases} \underline{G^*}(X, Y) = \overline{F^*}(X)\,[Y \odot Y^*(X)]^{\times}, \\ \overline{G^*}(X, Y) = \underline{F^*}(X) + [Y + Y^*(X)]^{+}; \end{cases}$$

— en notant par $\oplus$ et $\odot$ les opérations de disjonction et de conjonction;

— les exposants $+$ et $\times$ indiquant qu'il faut faire respectivement la

somme ou le produit des lignes des matrices-colonnes auxquelles ils se rapportent.

3. Expressions des bornes de l'enveloppe croissante en Y de G(X, Y). — Nous noterons cette nouvelle fonction incomplète $\underset{\wedge Y}{\overset{\wedge Y}{G}}(X, Y)$ et ses bornes inférieure et supérieure $\overset{\wedge Y}{\underline{G}}(X, Y)$ et $\underset{\wedge Y}{\overline{G}}(X, Y)$.

Si nous posons

$$Y(X) = \begin{Vmatrix} \alpha(X) \\ \beta(X) \\ \dots\dots \\ \lambda(X) \end{Vmatrix}, \qquad Y = \begin{Vmatrix} \alpha \\ \beta \\ \cdot \\ \lambda \end{Vmatrix},$$

où $\alpha(X)$, $\beta(X)$, ..., $\lambda(X)$ sont des fonctions simples et α, β, ..., λ des variables simples en nombre égal, les bornes de G(X, Y) s'écrivent

$$\underline{G}(X, Y) = \underline{F}(X)\,[\alpha \odot \alpha(X)]\,[\beta \odot \beta(X)] \dots [\lambda \odot \lambda(X)],$$
$$\overline{G}(X, Y) = \overline{F}(X) + [\alpha \oplus \alpha(X)] + [\beta \oplus \beta(X)] + \dots + [\lambda \oplus \lambda(X)].$$

Compte tenu de

$$\begin{cases} \overbrace{\alpha \odot \alpha(X)}^{\alpha} = \alpha + \alpha'(X), \\ \underbrace{\alpha \oplus \alpha(X)}_{\alpha} = \alpha\alpha'(X), \end{cases}$$

il est possible de montrer que

$$\overset{\wedge Y}{\underline{G}}(X, Y) = \underline{F}(X)\,[Y + Y'(X)]^{\odot},$$
$$\underset{\wedge Y}{\overline{G}}(X, Y) = \overline{F}(X) + [YY'(X)]^{+}.$$

4. Propriété des monomes premiers de G(X, Y) et $\underset{\wedge Y}{\overset{\wedge Y}{G}}(X, Y)$. — Conservant les notations du paragraphe précédent, nous considérons :

— $\alpha_1(X)$, ..., $\delta_1(X)$, fonctions choisies parmi $\alpha(X)$, $\beta(X)$, ..., $\lambda(X)$, l'ensemble $\alpha_1(X)$, ..., $\delta_1(X)$ pouvant être vide : $\alpha_1(X) \times \dots \times \delta_1(X) \equiv 1$;

— α_1, ..., δ_1, variables simples correspondantes;

— $\varphi(X)$, monome simple de la variable générale X;

— C, constante générale ayant le même nombre de composantes que F(X).

Théorème 1. — *A toute expression de la forme* $\alpha_1(X) \dots \delta_1(X)\,\varphi(X)\,C$, *inférieure à* $\overline{F}(X)$, *ayant une intersection non vide avec* $\underline{F}(X)$ *et minimale, il correspond biunivoquement un composant premier de* G(X, Y) *de la forme* $\alpha_1 \dots \delta_1\,\varphi(X)\,C$.

Théorème 2. — *Pour le cas de* $\underset{\wedge Y}{\overset{\wedge Y}{G}}(X, Y)$, *la propriété subit la restriction suivante. La correspondance n'est plus biunivoque : à un composant premier de* $\underset{\wedge Y}{\overset{\wedge Y}{G}}(X, Y)$ *correspond une expression dont l'intersection avec* $\underline{F}(X)$ *peut être nulle.*

5. Application aux problèmes de représentation. — Supposons que nous cherchions à écrire une fonction générale incomplète F(X) à l'aide d'expressions simples données : $\alpha(X)$, $\beta(X)$, ..., $\lambda(X)$, et éventuellement, de leurs compléments. Les théorèmes précédents montrent que ce problème se ramène à celui de la recherche des composants premiers de l'une des fonctions $\overset{\wedge Y}{\underset{\wedge Y}{G}}(X, Y)$ ou $G(X, Y)$ suivant le cas.

A titre d'exemple, si nous cherchons les représentations minimales de signature SPS de F(X), X représentant n variables simples, nous prendrons *a priori* pour Y(X) l'ensemble des 3^n sommes de lettres directes ou accentuées [diminué des sommes 0 et 1, ainsi que des sommes constituées d'une seule lettre qui sont déjà utilisées pour l'écriture de F(X)]. Nous introduisons ainsi $3^n - 2n - 2$ variables nouvelles, augmentant le nombre de variables, mais diminuant le nombre de couches. Signalons qu'il existe toutefois des critères permettant d'éliminer certaines des variables introduites.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) J. Kuntzmann, *Algèbre de Boole*, Dunod, Paris (à paraître).

(74, *avenue Gabriel Péri, Saint-Martin d'Hères, Isère* et *Institut de Mathématiques Appliquées, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un procédé pour le prolongement analytique de la série de Taylor.* Note (*) de M. **Lazar Karadžic**, présentée par M. Paul Lévy.

Soient les fonctions $F(z)$ et $f(z)$ holomorphes dans un domaine $D(|z|<r)$ et soit

$$F(z)=\sum a_n b_n z^n \quad (|z|<r), \tag{1}$$

$$f(z)=\sum b_n z^n \quad (|z|<r). \tag{2}$$

Théorème. — *Si*

$$\begin{aligned} R_n(z) &= a_n r_{n,0}(z)+\Delta_1 a_{n-1} r_{n,1}(z)+\ldots+\Delta_{n-1} a_1 r_{n,n-1}(z) \\ &= o(1) \quad \textit{pour} \quad z\in E \quad \textit{et} \quad n\to\infty, \end{aligned} \tag{3}$$

où

$$\Delta_k a_{n-k}=a_n-\binom{k}{1}a_{n-1}+\ldots+(-1)^{k-1}\binom{k}{1}a_{n-k+1}+(-1)^k a_{n-k},$$

$$r_{n,0}(z)=\sum_{k=n+1}^{\infty} b_k z^k, \qquad r_{n,m}(z)=\left(\frac{r_{n,0}(z)}{z^{n-m+1}}\right)^{(m)}\frac{z^{n+1}}{m!} \qquad (m=1, 2, 3, \ldots, n-1),$$

alors

$$\sum_0^{\infty} a_n b_n z^n=\sum_0 \Delta_n a_0 \frac{f^{(n)}(z)}{n!}z^n, \qquad z\in G=D\cap E. \tag{4}$$

Démonstration. — Si l'on effectue, sur la somme partielle de la série (1) une suite de transformations successives de la façon montrée dans le travail [1] :

$$b_k z^k=r_{k-1,0}(z)-r_{k,0}(z), \qquad \ldots, \qquad r_{k,m-1}(z)=r_{k,m}(z)-r_{k+1,m}(z), \qquad \ldots,$$

$$\left(r_{k,m}(z)=\sum_{p=k}^{\infty} r_{p,m-1}(z)\right),$$

on obtient alors le résultat

$$s_n(z)=\sum_{k=0}^{n} a_k b_k z^k=\sum_{k=0}^{n}\Delta_k a_0 \frac{f^{(k)}(z)}{k!}z^k-R_n(z), \qquad \Delta_0 a_0=a_0.$$

Si la suite $\{R_n(z)\}$ vérifie la condition (3), on en déduit la relation (4). Donc, la fonction

$$F_1(z)=\sum_0^{\infty}\Delta_n a_0 \frac{f^{(n)}(z)}{n!}z^n,$$

sous la condition (3), est le prolongement analytique de la fonction $F(z)$.

La fonction

$$g(z)=\sum_0^{\infty} c_n z^n \ (|z|<1) \tag{5}$$

peut être écrite sous la forme (1), de la façon suivante :

$$g(z) = \sum_{0}^{\infty} \frac{a_n c_n z^n}{a_n},$$

où

$$f(z) = \sum_{0}^{\infty} \frac{c_n z^n}{a_n}, \quad \sum_{0}^{\infty} a_n z^n, \quad \sum_{0}^{\infty} \frac{z^n}{a_n}, \quad \ldots.$$

Ainsi, par exemple : 1° pour $a_n = 1^n \left(f(z) = \sum z^n\right)$ la fonction

$$(6) \qquad F_1(z) = \sum_{0}^{\infty} \Delta_n c_n \left(\frac{1}{1-z}\right)^n$$

est le prolongement de la fonction $g(z)$ si

$$(7) \quad R_n(z) = \frac{z^{n+1}}{1-z}(c_n + \Delta_1 c_{n-1}(1-z)^{-1} + \ldots + \Delta_{n-1} c_1 (1-z)^{-n+1}) = o(1) \qquad \text{pour} \quad z \in G;$$

2° pour $a_n = \alpha^n (f(\alpha) = g(\alpha), |\alpha| < 1)$ la fonction

$$F_1(z) = \sum_{0}^{\infty} \frac{g^{(n)}(\alpha)}{n!}(z-\alpha)^n$$

est le prolongement analytique de la fonction $g(z)$.

Corollaire. — *Si*

$$(8) \qquad c_n = o(1), \qquad \Delta_{n-1} c_1 = o(1),$$

alors la fonction (5) *n'a pas de points singuliers sur l'arc* $\pi/3 < \arg z < 5\pi/3$ *du cercle* $|z| = 1$.

Démonstration. — D'après le théorème de Toeplitz, la suite (7) est une suite nulle dans le domaine $|z| < 1$, $\operatorname{Re} z < 1/2$ si les conditions (8) sont satisfaites. Alors la série (6), prolongement analytique de la fonction (5), converge pour $\operatorname{Re} z < 1/2$.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) L. Karadžic, *Bull. Soc. math. phys. R. P. Serbie*, 8, 1956, p. 1-2.

THÉORIE DE LA MESURE. — *Sur un lemme de la théorie ergodique individuelle.* Note (*) de M. **Antoine Brunel**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Notions de D-régularité et de D-ergodicité relatives à une suite infinie d'opérateurs. Énoncés d'un lemme et d'une proposition ergodiques faisant intervenir ces notions.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué un lemme ergodique relatif à un opérateur positif et borné et nous en avons déduit une démonstration simple du théorème de Chacon et Ornstein [2]. Ici, nous donnons un lemme analogue relatif à une suite infinie d'opérateurs proportionnels à des opérateurs « réguliers » au sens de Chacon [3].

1. *Notion de* D-*régularité*. — Étant donné un espace $\mathcal{E}$ mesuré, σ-fini et muni d'une mesure m, considérons un opérateur P dans l'« espace L_1 sur $\mathcal{E}$ », positif et borné. Soit $\mathfrak{T}$ l'opérateur adjoint de P. Associons à P l'opérateur $\mathfrak{F} = (1/\|\mathfrak{T}\|_\infty)\mathfrak{T}$ dont la norme égale 1.

Définition 1. — L'opérateur P sera dit dual-régulier ou D-régulier si l'opérateur associé $\mathfrak{F}$ possède la propriété suivante :

$$\forall(\varphi)\,[\varphi \in L_\infty \text{ et } \mathfrak{F}\varphi \leqq \varphi \Rightarrow \mathfrak{F}\varphi = \varphi \text{ (p. p.)}].$$

Des résultats exposés dans une Note antérieure [1], on peut déduire l'équivalence de notre notion d'opérateur D-régulier et de celle d'opérateur régulier donnée par R. V. Chacon [3] dans le cas où la norme de l'opérateur est au plus égale à 1.

Définition 2. — Une suite d'opérateurs D-réguliers $P_0, P_1, \ldots, P_n, \ldots,$ sera dite D-régulière.

Soit $\mathfrak{F}_i$ l'opérateur associé à P_i. Nous dirons qu'une fonction φ de L_∞ est D-invariante par rapport à $\{P_n\}$ si $\mathfrak{F}_i\varphi = \varphi$ quel que soit i.

Lemme 1. — $\{P_n\}$ *étant une suite* D-*régulière, à tout ensemble mesurable et non négligeable* E *on peut associer un ensemble mesurable* $\hat{E}$ *tel que* $\varphi_{\hat{E}}$ *est au plus égale à toutes les fonctions* D-*invariantes par rapport à* $\{P_n\}$ *au moins égales à* φ_E.

Si E est négligeable, nous posons $\hat{E} = \emptyset$.

2. *Suites* D-*ergodiques*. — Étant donnés une suite D-régulière P_n, un ensemble mesurable et non négligeable E et une suite d'ensembles mesurables e_n dont la limite supérieure contient E, nous dirons que la suite finie $\Gamma_0, \Gamma_1, \ldots, \Gamma_n$ de fonctions de L_∞^+ est subordonnée au couple $(E, \{e_n\})$ si :

1° Support $(\Gamma_k) \subset e_{k,n} \cap E$, en posant, pour $0 \leqq k \leqq n$, $e_{k,n} = \bigcup_{i=k}^{n} (e_i)$;

2° Sur l'ensemble $e_{k,n}$ on a $\Gamma_0 \leqq \Gamma_1 \leqq \ldots \leqq \Gamma_k$ (p. p.).

Faisons correspondre à chaque suite finie subordonnée à (E, $\{e_n\}$) la fonction $\Phi = \mathfrak{T}_0 \Gamma_0 + \mathfrak{T}_1 \Gamma_1 + \ldots + \mathfrak{T}_n \Gamma_n$ (les $\mathfrak{T}_i$ étant les adjoints des opérateurs P_i). Le couple (E, $\{e_n\}$) étant fixé nous désignerons par Λ(E, $\{e_n\}$) le cône convexe engendré par les fonctions Φ associées à toutes les suites finies subordonnées à (E, $\{e_n\}$). Posons alors la définition suivante :

Définition 3. — La suite D-régulière P_n sera dite duale-ergodique ou D-ergodique si pour tout couple (E, $\{e_n\}$) où E est un ensemble mesurable et non négligeable contenu dans $\overline{\lim}\,(e_n)$, il existe une fonction non négligeable et D-invariante par rapport à $\{P_n\}$, faiblement adhérente au cône Λ(E, $\{e_n\}$).

Étant donnée une fonction f de L_1, désignons par S(f) la suite $e_n = \bigcap_{k=0}^{n} \{x \mid P_{k,n}(f) > 0\}$, où l'on a posé $P_{k,n} = P_k + P_{k+1} + \ldots + P_n$.

Lemme ergodique. — *Étant données une suite* D-*ergodique* P_n *et une fonction intégrable* f, *pour tout ensemble mesurable* E *contenu dans* $\overline{\lim}\,S(f)$ *on a* $\int_{\hat{E}} f\,dm \geqq 0$ *où* $\hat{E}$ *désigne l'ensemble associé à* E *dans le lemme* 1.

De ce lemme ergodique on déduit la proposition générale suivante (la démonstration étant la même que dans [1])].

Proposition. — *Étant donnée une suite* D-*ergodique* P_n, *si* f (*resp.* g) *appartient à* L_1 (resp. L_1^+), *alors* $\lim_n [(P_0 + P_1 + \ldots + P_n) f / (P_0 + P_1 + \ldots + P_n) g]$ *existe et est finie p. p. sur l'ensemble où l'une au moins des fonctions* $P_n g$ *est positive.*

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) A. Brunel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5481.
([2]) R. V. Chacon et D. S. Ornstein, *Ill. J. Math.*, 4, 1960, p. 153-160.
([3]) R. V. Chacon, *Bull. Amer. Math. Doc.*, 68, 1962.

(*Lycée Saint-Louis, Annexe Stanislas*, 6, *rue du Montparnasse*, *Paris*, 6e.)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Perturbations singulières.* Note (*) de M[lle] **Denise Huet**, transmise par M. Jean Leray.

1. Les notations et les hypothèses sont celles de ([1]) que la présente Note complète. On désignera par théorème 1 le théorème établi dans ([1]). Soit q un entier $\geqq 0$. On désigne par $W_p^{2m(q+1)}(\Omega; A; \{B_j\}_{j=1}^m)$ le sous-espace de $W_p^{2m(q+1)}(\Omega)$ des fonctions u qui vérifient $B_j(A^k u) = 0$ sur Γ pour $j = 1, \ldots, m$ et $k = 0, 1, \ldots, q$, muni de la topologie induite par $W_p^{2m(q+1)}(\Omega)$ ([2]).

Théorème 2. — *Les hypothèses sont celles du théorème* 1. *Soit q un entier $\geqq 0$. Soit $h \in W_p^{2m(q+1)}(\Omega; A; \{B_j\}_{j=1}^m)$. Alors quand $\varepsilon \to 0$, la solution $u_\varepsilon \in W_p^{2m}(\Omega; A; \{B_j\}_{j=1}^m)$ de*

$$-\varepsilon A u_\varepsilon + u_\varepsilon = h \tag{1}$$

tend vers h dans $W_p^{2m(q+1)}(\Omega)$ et $\varepsilon u_\varepsilon$ tend vers zéro dans $W_p^{2m(q+2)}(\Omega)$. En outre, pour tout $j = 0, 1, \ldots, 2m$, il existe une constante $C > 0$, indépendante de ε et h telle que

$$\| \varepsilon u_\varepsilon \|_{W_p^{2m(q+1)+j}(\Omega)} + \| u_\varepsilon - h \|_{W_p^{2mq+j}(\Omega)} \leqq C \varepsilon^{1-\frac{j}{2m}} \| h \|_{W_p^{2m(q+1)}(\Omega)}. \tag{2}$$

Démonstration. — Par récurrence sur q.

1° L'inégalité (2) a été établie dans ([3]) pour $q = 0$. D'autre part, dans ce cas, $Au_\varepsilon \in W_p^{2m}(\Omega; A; \{B_j\}_{j=1}^m)$ et vérifié

$$-\varepsilon A(Au_\varepsilon) + Au_\varepsilon = Ah. \tag{3}$$

Par suite, en vertu du théorème 1, Au_ε tend vers Ah dans $L_p(\Omega)$, d'où le résultat.

2° Supposons le théorème établi jusqu'à l'ordre $q - 1$ et soit

$$h \in W_p^{2m(q+1)}(\Omega; A; \{B_j\}_{j=1}^m).$$

Alors, Ah appartient à $W_p^{2mq}(\Omega; A; \{B_j\}_{j=1}^m)$

$$Au_\varepsilon \in W_p^{2m}(\Omega; A; \{B_j\}_{j=1}^m)$$

et l'on a (3). Par suite, d'après l'hypothèse de récurrence appliquée à Au_ε et Ah, $Au_\varepsilon \to Ah$ dans $W_p^{2mq}(\Omega)$, $A(\varepsilon u_\varepsilon) \to 0$ dans $W_p^{2m(q+1)}(\Omega)$ et l'on a

$$\| A(\varepsilon u_\varepsilon) \|_{W_p^{2mq+j}(\Omega)} + \| A(u_\varepsilon - h) \|_{W^{2m(q-1)+j}(\Omega)} \leqq C \varepsilon^{1-\frac{j}{2m}} \| Ah \|_{W_p^{2mq}(\Omega)}.$$

On en déduit immédiatement le résultat.

Corollaire 1. — *Les hypothèses étant toujours celles du théorème* 1, *si* $h \in \mathcal{D}(\Omega)$ (espace des fonctions indéfiniment différentiables à support

compact dans Ω), *alors pour tout r réel* ≥ 0, $u_\varepsilon \to h$ *et* $\varepsilon u_\varepsilon \to 0$ *dans* $W_p^r(\Omega)$ *et l'on a*

$$\| \varepsilon u_\varepsilon \|_{W_p^r(\Omega)} + \| u_\varepsilon - h \|_{W_p^r(\Omega)} \leq C\varepsilon,$$

où C *est une constante dépendant de h et r mais indépendante de* ε.

Remarque. — Le théorème 2 semble en contradiction avec le point (ii) du théorème 1. Mais il n'en est rien; en effet, si, en général u_ε ne tend pas vers h dans $W_p^r(\Omega)$ pour $h \in W_p^r(\Omega)$, $r > 0$, cela tient précisément au fait que h ne satisfait pas, sur Γ, aux conditions aux limites requises pour u_ε.

2. Par transposition, en utilisant les résultats et les méthodes de Lions-Magénés ([4]), on obtient le

Théorème 3. — *Les hypothèses sont celles des théorèmes précédents. Soit s un nombre réel* < 0 *avec* $s - (1/p) \neq$ *un entier. Soit q l'entier* ≥ 0 *tel que*

$$-2m(q+1) \leq s < -2mq.$$

On se donne $h \in L_p(\Omega)$, *et des* $g_j \in W_p^{s-m_j-(1/p)}(\Gamma)$ ([5]), $j = 1, \ldots, m$. *Alors, quand* $\varepsilon \to 0$, *la solution* $u_\varepsilon \in W_p^s(\Omega)$ ([6]) *de*

$$(4) \qquad \begin{cases} -\varepsilon A u_\varepsilon + u_\varepsilon = h, \\ B_j u_\varepsilon = g_j \quad \text{sur } \Gamma \qquad (j = 1, \ldots, m) \end{cases}$$

tend vers h faiblement dans $W_p^{-2m(q+1)}(\Omega)$.

Démonstration. — Soient A^* l'adjoint formel de A. Il existe des systèmes d'opérateurs $\{C_j\}_{j=1}^m$, $\{B_j^*\}_{j=1}^m$, $\{C_j^*\}_{j=1}^m$ tels que A^* et les B_j^* satisfassent aux hypothèses H_1 à H_4 et tels qu'on ait, pour tout $w \in \mathring{W}_{p'}^{2m(q+1)}(\Omega)$

$$(5) \qquad \langle u_\varepsilon - h, \overline{w} \rangle = \langle h, \overline{v_\varepsilon - w} \rangle - \sum_{j=1}^{m} \langle g_j, \overline{C_j^*(\varepsilon v_\varepsilon)} \rangle,$$

où $v_\varepsilon \in W_{p'}^{2m}(\Omega; A^*; \{B_j^*\}_{j=1}^m)$ et satisfait à

$$(6) \qquad -\varepsilon A^* v_\varepsilon + v_\varepsilon = w.$$

Dans la formule (5) le premier crochet désigne la dualité entre $W_p^{-2m(q+1)}(\Omega)$ et $\mathring{W}_{p'}^{2m(q+1)}(\Omega)$, le second entre $L_p(\Omega)$ et $L_{p'}(\Omega)$, et le troisième entre $W_p^{s-m_j-(1/p)}(\Gamma)$ et $W_{p'}^{-s+m_j+(1/p)}(\Gamma)$. Le théorème 3 résulte alors du théorème 2, compte tenu du fait que $w \in \mathring{W}_{p'}^{2m(q+1)}(\Omega)$ implique

$$w \in W_{p'}^{2m(q+1)}(\Omega; A^*; \{B_j^*\}_{j=1}^m)$$

et du fait que les opérateurs C_j^* sont continus de $W_{p'}^{2m-s}(\Omega)$ dans $W_{p'}^{-s+m_j+(1/p)}(\Gamma)$.

Corollaire 2. — *Sous les hypothèses du théorème* 3, $u_\varepsilon \to h$ *fortement dans* $W_{p'}^{-2m(q+1)-\delta}(\Omega)$ *pour tout* $\delta > 0$.

En effet, d'après un résultat de ([7]) pour tout s réel, et tout $\delta > 0$, l'injection de $W_p^s(\Omega)$ dans $W_p^{s-\delta}(\Omega)$ est compacte.

Le théorème 3 et son corollaire améliorent et généralisent le dernier théorème de ([3]).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(¹) D. HUET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6320.

(²) Pour $q = 0$, cet espace est habituellement noté $W_p^{2m}(\Omega; \{B_j\}_{j=1}^m)$.

(³) D. HUET, *Sur quelques problèmes de perturbations singulières dans les espaces* L_p (à paraître aux *Portugaliæ Mathematica*).

(⁴) LIONS-MAGÉNÉS, *J. Anal. Math. Israël*, 1963, p. 165.

(⁵) Γ est localement isomorphe à R^{n-1}. Comme les espaces $W_p^s(R^n)$ sont locaux, les espaces $W_p^s(\Gamma)$ sont parfaitement définis paur s réel.

(⁶) Pour s réel < 0, $W_p^s(\Omega)$ est le dual de $\mathring{W}_{p'}^{-s}(\Omega)$, adhérence de $\mathcal{D}(\Omega)$ dans $W_{p'}^{-s}(\Omega)$, avec $1/p + 1/p' = 1$.

(⁷) LIONS-PEETRE, *Sur une classe d'espaces d'interpolation*, Publications de l'I. H. E. S., Paris.

(86, *rue Félix-Faure, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Intégrabilité des G-structures définies par une 1-forme à valeurs dans le module des champs de vecteurs, o-déformable.* Note (*) de Mme **Josiane Lehmann-Lejeune**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La nullité du tenseur de structure est une condition nécessaire et suffisante d'intégrabilité dans le cas considéré.

Sur une variété V de dimension n, de classe C^∞, on considère une 1-forme J de classe C^∞, à valeurs dans le module des champs de vecteurs, o-déformable, c'est-à-dire telle que la forme canonique de Jordan en tout point de V soit constante. On vérifie que l'ensemble, pour tous les x de V, des repères de T_x, espace tangent à V en x, dans lesquels J s'écrit sous sa forme de Jordan, détermine une G-structure [1].

THÉORÈME. — *La nullité du tenseur de structure est une condition nécessaire et suffisante d'intégrabilité de cette G-structure.*

On sait déjà que l'intégrabilité entraîne la nullité du tenseur de structure [1].

1. Suivant E. T. Kobayashi [2], considérons la décomposition du polynôme caractéristique, qui est à coefficients constants sur V :

$$[p_1(\lambda)]^{d_1}[p_2(\lambda)]^{d_2}\ldots[p_g(\lambda)]^{d_g},$$

où les $p_i(\lambda)$, $1 \leqq i \leqq g$, sont des polynômes en λ, irréductibles sur les réels, premiers deux à deux. D'autre part, il existe des polynomes $e_i(\lambda)$, $1 \leqq i \leqq g$, en λ, à coefficients constants sur V, tels que :

$$\sum_{i=1}^{g} e_i(J) = \text{Identité}; \qquad [e_i(J)]^2 = e_i(J); \qquad e_i(J)\,e_j(J) = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq j;$$

$$e_i(J_x)\,T_x = \{X_x \in T_x,\ [p_i(J_x)]^{d_i} X_x = 0\}.$$

Soit ∂_i la distribution $x \to e_i(J_x)\,T_x$.

Supposons désormais que le tenseur de structure est nul; alors on sait [1] qu'il existe une G-connexion à torsion nulle, soit une loi de dérivation covariante telle que :

$$(1) \qquad \begin{cases} D_X J = 0 & \text{pour tout champ de vecteur } X; \\ [X, Y] = D_X Y - D_Y X & \text{pour tous les champs de vecteurs } X \text{ et } Y. \end{cases}$$

On a donc :

$$(2) \qquad D_X JY = JD_X Y;$$

$$[J^s X, J^t Y] = J^t D_{J^s X} Y - J^s D_{J^t Y} X = J^t(D_Y J^s X + [J^s X, Y]) - J^s(D_X J^t Y - [X, J^t Y])$$
$$= -J^{s+t}(D_X Y - D_Y X) + J^t[J^s X, Y] + J^s[X, J^t Y],$$

soit :

(3) $$[J^s X, J^t Y] = J^s[X, J^t Y] + J^t[J^s X, Y] - J^{s+t}[X, Y].$$

Pour $s = t = 1$, on obtient que le tenseur T de Nijenhuis est nul.

Localement un champ de vecteurs de la distribution ∂_i (resp. ∂_j) peut s'écrire

$$X = e_i(J)\, X_1 = a_i^s J^s X_1 \quad [\text{resp. } Y = e_j(J)\, Y_1 = a_j^t J^t Y_1].$$

On a

$$\begin{aligned}[X, Y] &= a_i^s a_j^t [J^s X_1, J^t Y_1] \\ &= a_i^s J^s [X_1, a_j^t J^t Y_1] + a_j^t J^t [a_i^s J^s X_1, Y_1] - a_i^s J^s (a_j^t J^t [X_1, Y_1]) \\ &= e_i(J)[X_1, Y] + e_j(J)[X, Y_1] - e_i(J)\, e_j(J)[X_1, Y_1].\end{aligned}$$

Par conséquent, les distributions ∂_i et

$$x \to \partial_i(x) + \partial_j(x), \qquad 1 \leq i, \; j \leq g, \; i \neq j,$$

sont complètement intégrables.

Suivant le travail de E. T. Kobayashi [2], il suffit maintenant, pour démontrer le théorème, de considérer le cas où J est o-déformable, nilpotente.

2. Cas nilpotent. — Considérons la forme de Jordan de J_x :

$$\begin{bmatrix} M_1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & M_2 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ . & \dots & \dots & . & \dots & . \\ 0 & 0 & \dots & M_i & \dots & 0 \\ . & . & \dots & \dots & \dots & . \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & M_l \end{bmatrix}, \quad \text{où} \quad M_i = \begin{bmatrix} N_i^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & N_i^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & . \\ 0 & 0 & \dots & N_i^{p_i} \end{bmatrix},$$

avec

$$N_i^1 = N_i^2 = \dots = N_i^{p_i} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & \dots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix},$$

matrice d'ordre $(r_i + 1) \times (r_i + 1)$, où tous les coefficients sont nuls sauf les r_i situés sous la diagonale principale, tous égaux à 1,

$$n = \sum_{i=1}^{l} p_i (r_i + 1),$$

$$r_1 > r_2 > \dots > r_i > r_{i+1} > \dots > r_{l-1} > r_l.$$

On suppose :

$$\begin{aligned} p_i &> 0 \quad \text{pour} \quad 1 \leq i \leq l - 2; \\ r_l &= 0, \quad \text{avec} \quad p_l \geq 0; \\ r_{l-1} &= 1, \quad \text{avec} \quad p_{l-1} \geq 0. \end{aligned}$$

Une base $e_1, \ldots, e_n$ de l'espace tangent T_x est dite « adaptée » à la structure si, dans cette base, J_x s'écrit

Column widths marked above the matrix: p_l; $[r_i-(r_{i+1}+1)]\sum_{m=1}^{i} p_m + \sum_{m=1}^{i-1} p_m$; p_i.

Row heights marked at the left: $\sum_{i=1}^{l} p_i$; $\sum_{i=1}^{l-1} p_i$; $[r_l-(r_{l+1}+1)]\sum_{m=1}^{i} p_m + \sum_{m=1}^{i-1} p_m$; total: $(r_l+2)\sum_{m=1}^{l-1} p_m + (r_l+1)p_l + \ldots\ldots + 2p_{l-1} + p_l$.

$$
\left[\begin{array}{ccccc|ccc|ccc|ccccc|ccc|cc}
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
. & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots & \ldots & . & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
\hline
1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
0 & 1 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
. & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots & \ldots & . & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
\hline
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
. & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots & \ldots & . & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots \\
. & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots & \ldots & . & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots \\
\hline
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
. & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots & \ldots & . & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
\hline
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & \ldots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots \\
. & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots & \ldots & . & . & \ldots & . & . & . & \ldots & . & . & \ldots
\end{array}\right]
$$

La G-structure correspondant à ces bases adaptées est équivalente [1] à celle considérée précédemment; les tenseurs de structure sont nuls en même temps; la solution du problème de l'intégrabilité dans un cas donne la solution dans l'autre.

On vérifie qu'on a les inclusions de distributions suivantes :

$$
(4)\quad \left\{\begin{array}{l}
\operatorname{Ker} J^{r_1+1} = \operatorname{Im} J^0 \supset \operatorname{Ker} J^{r_2+1} + \operatorname{Im} J \supset \ldots \supset \operatorname{Ker} J^{r_i+1} + \operatorname{Im} J \supset \ldots \supset \operatorname{Ker} J^2 + \operatorname{Im} J \\
\quad \supset \operatorname{Ker} J + \operatorname{Im} J \supset \operatorname{Im} J \supset (\operatorname{Ker} J^{r_2} \cap \operatorname{Im} J) + \operatorname{Im} J^2 \supset \ldots \supset (\operatorname{Ker} J^{r_i} \cap \operatorname{Im} J) + \operatorname{Im} J^2 \\
\quad \supset \ldots \supset (\operatorname{Ker} J^{r_{l-1}} \cap \operatorname{Im} J) + \operatorname{Im} J^2 \supset (\operatorname{Ker} J \cap \operatorname{Im} J) + \operatorname{Im} J^2 \supset \operatorname{Im} J^2 \supset \ldots \\
\quad \supset \operatorname{Im} J^r \supset (\operatorname{Ker} J^{r_2+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1} \supset \ldots \supset (\operatorname{Ker} J^{r_i+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1} \\
\quad \supset \operatorname{Im} J^{r+1} \supset \ldots \supset \operatorname{Im} J^{r_2+1} \supset \operatorname{Im} J^{r_2+2} \supset \ldots \supset \operatorname{Im} J^{r_2+r'} \supset \ldots \supset \operatorname{Im} J^{r_1},
\end{array}\right.
$$

où

$$1 \leq r' \leq r_1 - r_2; \quad r_{i+1} + 1 \leq r \leq r_i.$$

De (3) on déduit, pour $t = s$, que les distributions $\operatorname{Im} J^r$ sont stables pour le crochet, donc complètement intégrables. De (1) et (2) on déduit la même

propriété pour les distributions $\operatorname{Ker} J^s$ car, pour tous les champs de vecteurs X et Y tels que $J^s X = J^s Y = 0$, on a :

$$J^s[X, Y] = D_X J^s Y - D_Y J^s X = 0.$$

Pour tous les champs de vecteurs X et Y appartenant à la distribution $(\operatorname{Ker} J^{r_i+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1}$, $0 \leqq r \leqq r_i$, on a

$$X = X_1 + X_2$$
$$Y = Y_1 + Y_2$$

avec X_1 et Y_1 appartenant à $\operatorname{Ker} J^{r_i+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r$, X_2 et Y_2 appartenant à $\operatorname{Im} J^{r+1}$,

$$[X, Y] = [X_1, Y_1] + [X_2, Y_1] + [X_1, Y_2] + [X_2, Y_2].$$

D'après ce qui précède,

$$[X_1, Y_1] \in \operatorname{Ker} J^{r_i+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r,$$
$$[X_2, Y_2] \in \operatorname{Im} J^{r+1}.$$

Montrons que

$$[X_1, Y_2] \in (\operatorname{Ker} J^{r_i+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1}.$$

On a :

$$J^{r_i+1-r} X_1 = 0.$$

Localement, il existe des champs de vecteurs X'_1 et Y'_2 tels que :

$$J^r X'_1 = X_1; \qquad J^{r+1} Y'_2 = Y_2.$$

D'après (3),

$$[X_1, Y_2] = [J^r X'_1, J^{r+1} Y'_2] = J^r[X'_1, J^{r+1} Y'_2] - J^{2r+1}[X'_1, Y'_2] + J^{r+1}[J^r X'_1, Y'_2]$$

et

$$J^{r_i+1-r}(J^r[X'_1, J^{r+1} Y'_2] - J^{2r+1}[X'_1, Y'_2]) = [J^{r_i+1} X'_1, J^{r+1} Y'_2] - J^{r+1}[J^{r_i+1} X'_1, Y'_2] = 0.$$

D'où :

Proposition. — *La nullité du tenseur de structure entraîne que toutes les distributions de* (4) *ainsi que les distributions* $\operatorname{Ker} J^s$, $1 \leqq s \leqq r_1$ *sont stables pour le crochet, donc complètement intégrables et que le tenseur* T *de Nijenhuis est nul, soit :*

(5) $$T(X, Y) = [JX, JY] - J[X, JY] - J[JX, Y] + J^2[X, Y] = 0.$$

Dans une prochaine Note, on montrera que ces conditions entraînent l'intégrabilité de la G-structure.

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) D. Bernard, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 10, 1960, chap. III.

(2) E. T. Kobayashi, *Pac. J. Math.*, 12, 1962, p. 963 et 1467.

(79, *rue Brillat-Savarin, Paris*, 13e.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Recollements de processus de Markov continus.* Note (*) de MM. **Philippe Courrège** et **Pierre Priouret**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Après avoir précisé les notions utilisées ici de processus fortement markovien continu et de processus induit sur un ouvert, on énonce les théorèmes de recollement correspondant, et l'on indique une méthode de démonstration. On définit le faisceau des processus fortement markoviens continus sur un espace LCD.

1. Processus fortement markoviens continus. — On désigne par E un espace localement compact à base dénombrable d'ouverts (LCD), par $\mathcal{B}_E$ sa tribu borélienne, et par $E_\partial = E \cup \{\partial\}$ ($\partial \notin E$) son compactifié, d'Alexandrov.

On considère un terme

$$X = (\Omega, F, \omega_\partial, (X_t)_{t\in R_+}, (\theta_t)_{t\in R_+}, (P_x)_{x\in E_\partial}),$$

où $(\Omega, F, \omega_\partial, (X_t)_{t\in R_+})$ est une *fonction aléatoire à cimetière* (en ∂) à valeurs dans $(E, \mathcal{B}_E)$ [*voir* ([1])], $(\theta_t)_{t\in R_+}$ une *famille d'opérateurs de translation* relative à cette fonction aléatoire, et, pour chaque $x \in E_\partial$, P_x une mesure de probabilité sur (Ω, F). On dit que X est un *processus fortement markovien continu* sur E si :

a (*continuité*). pour tout $\omega \in \Omega$, l'application $t \to X_t(\omega)$ est continue en tout point $t \in R_+$ tel que $X_t(\omega) \in E$;

b (*mesurabilité*). pour tout $A \in F^X_\infty$, l'application $x \to P_x(A)$ de E_∂ dans [o, 1] est *borélienne*;

c (*normalité*). pour tout $x \in E_\partial$, $P_x\{X_0 = x\} = 1$;

d (*propriété de Markov forte*). pour tout $x \in E_\partial$, et tout temps d'arrêt T *au sens large* [*voir* ([1]), n° 1] de X,

$$(1) \qquad E_x\{\Phi \circ \theta_T / F^{X+}_T\} = E_{X_T}\{\Phi\} \qquad P_x \quad \text{p. s.}$$

pour toute fonction numérique Φ sur Ω F^X_∞-mesurable et bornée [on montre, par un argument analogue à celui de ([3]), théorème 3.12, que la relation (1) est alors aussi satisfaite pour tout temps d'arrêt T par rapport à la famille de tribus obtenue en adjoignant à chacune des tribus F^{X+}_t les sous-ensembles des ensembles de F^X_∞ P_μ négligeables pour toute répartition initiale μ].

On définit comme d'habitude [*voir* ([3]), chap. 3, § 2] un processus fortement markovien continu *canonique*, et le processus canonique $k(X)$ associé au processus X.

On dit que deux processus X et X' sur E sont *équivalents* si $k(X) = k(X')$.

2. Processus induit sur un ouvert de E. — Soient U un ouvert de E, et $X = (\Omega, F, \omega_\partial, (X_t), (\theta_t), (P_x))$ un processus fortement markovien continu sur E. On désigne par σ_U le temps de sortie de U pour

$X(\sigma_U(\omega) = \inf \{ t \mid t \in [0, +\infty]$ et $X_t(\omega) \notin U \})$ et l'on pose, pour $t \in R_+$ et $\omega \in \Omega$,

$$X_t^U(\omega) = X_t(\omega) \quad \text{et} \quad \theta_t^U(\omega) = \theta_t(\omega) \quad \text{si} \quad t < \sigma_U(\omega).$$
$$X_t^U(\omega) = \partial \quad \text{et} \quad \theta_t^U(\omega) = \omega_\partial \quad \text{si} \quad t \geqq \sigma_U(\omega),$$

Le terme $X^U = (\Omega, F, \omega_\partial, (X_t^U), (\theta_t^U), (P_x)_{x \in U \cup \{\partial\}})$ est un processus fortement markovien continu ([3]) *sur* U (considéré comme espace LCD) appelé le *processus induit par* X sur U.

3. Recollement de deux processus.

Théorème 1. — *On suppose que* E *est réunion de deux ouverts* E_1 *et* E_2, *et que* X_1 *et* X_2 *sont des processus fortement markoviens continus* (n° 1) *sur* E_1 *et* E_2 *respectivement tels que les processus* $X_1^{E_1 \cap E_2}$ *et* $X_2^{E_1 \cap E_2}$ *induits par* X_1 *et* X_2 *sur* $E_1 \cap E_2$ (n° 2) *soient équivalents. Alors, il existe un processus fortement markovien continu* X *sur* E, *et un seul à une équivalence près, tel que les processus* X^{E_1} *et* X^{E_2} *induits par* X *sur* E_1 *et* E_2 *soient équivalents à* X_1 *et* X_2 *respectivement* ([3]).

Voici une méthode de *démonstration* : on va construire une famille convenable (P_x) de probabilités sur l'espace (Ω, F) de la fonction aléatoire continue *canonique* X. Soient U_1 et U_2 deux ouverts de E tels que $\overline{U}_i \subset E_i$ $(i = 1, 2)$ et $E = U_1 \cup U_2$. Introduisant le premier instant T_1 où X quitte l'ouvert U_i d'où elle est partie, on définit, par la relation

$$T_{n+1} = T_n + T_1 \circ \theta_{T_n} \qquad (n \geqq 1),$$

la suite des temps d'arrêt correspondant aux passages successifs de U_1 à U_2 et U_2 à U_1 [*voir* ([2])]. A partir des processus donnés, on construit la probabilité de transition $(\omega, A) \to P_{X_{T_1}(\omega)}(A)$ de $(\Omega, F_{T_1}^X)$ dans lui-même, ainsi que, pour chaque $x \in E$, la restriction P_x^1 de P_x à $F_{T_1}^X$. On en déduit d'abord l'unicité à cause de la relation

$$P_x(A \cap \theta_{T_n}^{-1}(B)) = \int_A P_x(d\omega)\, P_{X_{T_n}(\omega)}(B) \qquad (n \geqq 1,\ A \in F_{T_n},\ B \in F_{T_1})$$

et des propriétés de décomposition par rapport aux T_n [*voir* ([1]), n° 6]. On en déduit ensuite, au moyen du théorème de Tulcea, la construction d'une probabilité sur l'espace produit $(\Omega, F_{T_1}^X)^N$ qui est portée par l'ensemble des suites $(\omega_n) \in \Omega^N$ qui se recollent convenablement à l'instant T_1, probabilité qu'on peut projeter sur Ω pour obtenir une probabilité P_x sur F_∞^X qui prolonge P_x^1. On montre alors, relativement à la famille (P_x) ainsi construite, la propriété de Markov forte; d'abord pour un temps d'arrêt T_n, ensuite pour un temps d'arrêt quelconque en utilisant la propriété de décomposition par rapport aux T_n [*voir* ([1]), nos 6 et 7] ainsi que la propriété de Markov forte des processus donnés.

On montre enfin, en utilisant l'unicité que le processus ainsi construit induit les processus donnés sur E_1 et E_2.

4. Recollement d'une suite croissante de processus.

Théorème 2. — *On suppose que* E *est réunion d'une suite croissante* (E_n) *d'ouverts, et que, pour chaque* n, X_n *est un processus fortement markovien continu sur* E_n *de telle sorte que le processus* $X_{n+1}^{E_n}$ *induit par* X_{n+1} *sur* E_n *est équivalent à* X_n. *Alors, il existe un processus fortement markovien continu* X *sur* E, *et un seul à une équivalence près, tel que, pour chaque* n, *le processus induit par* X *sur* E_n *soit équivalent à* X_n (5).

Démonstration analogue à celle du théorème 1.

5. Le faisceau des processus de Markov continus. — Soient $\mathcal{C}_E$ l'ensemble des ouverts de l'espace LCD E, pour chaque $U \in \mathcal{C}_E$, $\mathfrak{M}_U$ l'ensemble des processus fortement markoviens continus *canoniques* sur E, et, pour chaque couple U_1 U_2 d'ouverts de E tels que $U_1 \subset U_2$, $\Lambda_{U_1 U_2}$ l'application de $\mathfrak{M}_{U_2}$ dans $\mathfrak{M}_{U_1}$ définie par

$$\Lambda_{U_1 U_2}(X) = k(X^{U_1}) \qquad \text{pour tout} \quad X \in \mathfrak{M}_{U_2}.$$

Les théorèmes 1 et 2, joints à la propriété de transitivité des processus induits entraînent le résultat suivant :

Théorème 3. — *Les familles* $(\mathfrak{M}_U)_{U \in \mathcal{C}_E}$, $(\Lambda_{U_1 U_2})_{U_1 \in \mathcal{C}_E, U_2 \in \mathcal{C}_E, U_1 \subset U_2}$ *définissent un faisceau de base l'espace* LCD E (5).

En particulier :

Théorème 4. — *Soient* $(U_i)_{i \in I}$ *un recouvrement ouvert de* E, *et, pour chaque* $i \in I$, X_i *un processus fortement markovien continu sur* U_i *de telle sorte que, pour chaque couple* (i, j) *d'éléments de* I, *les processus* $X_i^{U_i \cap U_j}$ *et* $X_j^{U_i \cap U_j}$ *soient équivalents. Alors, il existe un processus fortement markovien continu canonique* X *sur* E, *et un seul, tel que, pour chaque* $i \in I$, *les processus* X^{U_i} *et* X_i *soient équivalents* (5).

On peut utiliser ce théorème, par exemple, pour prolonger, en un processus fortement markovien continu sur E, les processus de Feller sur les ouverts réguliers de E qu'il est possible d'associer de façon cohérente à une axiomatique Bauer (ou Brelot) du problème de Dirichlet sur E [*voir* (4)].

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) P. Courrège et P. Priouret, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3933.

(2) J. L. Doob, *Brownian motion on a Green space* (*Teor Veroyatnoct i primen*, 2, 1957).

(3) E. B. Dynkin, *Processus de Markov, Phyz. Matgiz*, Moscou, 1963 (en russe).

(4) P. A. Meyer, *Brelot's axiomatic theory of the Dirichlet problem and Hunt's theory* (*Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963).

(5) Le même résultat subsiste si, dans la définition de la propriété de Markov forte (no 1, propriété *d*), on remplace les temps d'arrêt T *au sens large* de X par les temps d'arrêt de X, et F_T^{X+} par F_T.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'amortissement d'un manomètre différentiel interférométrique.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

Un schéma d'amortissement tenant compte de la perte de charge entre les deux cuves d'un manomètre différentiel interférométrique est décrit. Des résultats numériques montrant l'influence de la perte de charge sur le comportement du manomètre sont donnés.

Le manomètre différentiel interférométrique que nous avons décrit [1] peut être schématisé par deux cuves $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ reliées par un conduit E, et contenant deux liquides F_1 et F_2 (*fig.* 1) de masses volumiques ρ_1 et ρ_2. A quelques dixièmes de millimètres au-dessous de la surface S de séparation des fluides F_1 et F_2, on a une paroi plane horizontale $\mathcal{D}_i$. Soient A_1 et A'_1 les aires des sections droites de la cuve R_1, respectivement aux niveaux de la surface S et de la surface libre S' de F_2. La cuve $\mathcal{R}_2$ est soumise à une pression $p_a + P$ différente de la pression p_a qui règne au-dessus de la surface libre du liquide F_2. La différence de pression P est une fonction donnée du temps. Nous avons donné les équations de l'écoulement du liquide F_1 sur le domaine $\mathcal{D}_i$ dans [2] où nous avions envisagé le cas où le débit de fluide entrant dans la cuve R_1 est donné. Les équations et conditions décrites dans [2] sont valables pour le problème manométrique considéré ici, à l'exception de l'équation de conservation qui devient

$$(1) \qquad P = \left[g\left(\frac{\rho_2}{A'_1} + \frac{\rho_1}{A_2}\right) + K\frac{d}{dt}\right] \iint_{\mathcal{D}_i+\mathcal{D}_e} (h - h_1)\, d\sigma + (\rho_1 - \rho_2)\, g\,(h_\infty - h_1),$$

où K caractérise la perte de charge δ_p créée par la présence du conduit E :

$$\delta p = K q_1.$$

Dans l'établissement de la relation (1), nous avons admis que les phénomènes d'inertie, localisés dans le tube E, sont sans influence sur le mouvement.

Ceci se produit en particulier dans deux cas très importants :

1° Les oscillations libres du système manométrique de la figure 1, où l'on ne tiendrait pas compte de la présence de $\mathcal{D}_i$, ont une période faible devant $12\,\mu_1 l^2/[(\rho_1 - \rho_2)\, g H^3]$. Tout se passe alors comme si l'équilibre hydrostatique avait lieu à chaque instant dans la partie du système extérieure à $\mathcal{D}_i$. On doit alors prendre $K = 0$.

2° En régime apériodique fortement amorti pour le système manométrique sans domaine $\mathcal{D}_i$, la perte de charge entre $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ est donnée par les lois du régime d'écoulement permanent dans le tube E.

Le cas où $K = 0$ se ramène immédiatement au problème traité dans [2] à condition d'augmenter l'aire du domaine $\mathcal{D}_e$ de la quantité

$[(\rho_1 - \rho_2)\,A'_1 A_2]/(\rho_2 A_2 + \rho_1 A'_1)$ dans la région où la surface est plane et de considérer que le débit imposé est égal à $[A'_1 A_2/g\,(\rho_2 A_2 + \rho_1 A'_1)](dP/dt)$. Lorsque le manomètre ne contient que le seul liquide F_1, tout se passe comme si le domaine $\mathcal{D}_e$ était augmenté de la section droite de R_2.

Le manomètre étant initialement au repos (P = o), l'introduction d'un échelon de pression P_0 se traduit par des conditions initiales différentes suivant que K est nul ou différent de zéro. Dans le premier cas, on doit admettre qu'on a instantanément équilibre hydrostatique à l'extérieur de $\mathcal{D}_i$ dans R_1 et R_2; au contraire, dans le deuxième cas, on doit prendre pour position initiale de S la position de repos correspondant à P = o.

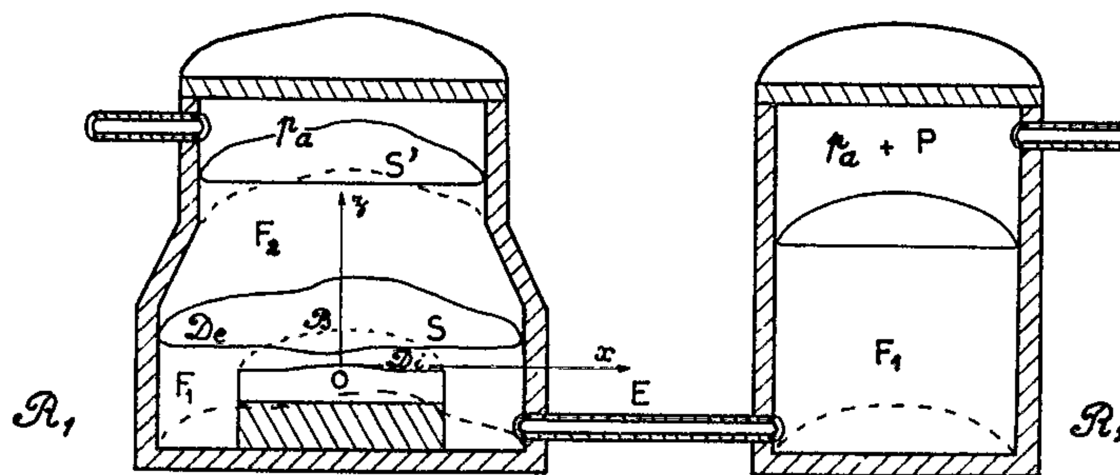


Fig. 1.

A titre d'exemple, nous avons étudié numériquement le problème plan correspondant au cas où $\mathcal{R}_1$, $\mathcal{R}_2$ et $\mathcal{D}_i$ ont des dimensions très grandes dans la direction perpendiculaire au plan de la figure 1. Soient $2l$ et $2kl$ la largeur de $\mathcal{D}_i$ et la largeur du récipient $\mathcal{R}_1$. La tension superficielle a été négligée, et l'on a supposé que la surface S est « solidifiée » ([3]) par la présence d'impuretés. Soient $2l'_1$ et $2l_2$ les largeurs de $\mathcal{R}_1$ au niveau de S' et de $\mathcal{R}_2$.

Posons

$$\alpha = l\left(\frac{\rho_2}{\rho_1 l'_1} + \frac{1}{l_2}\right), \qquad \beta = \frac{K'(\rho_1 - \rho_2)\,H^3}{12\,\rho_1 \mu_1}, \qquad \gamma = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1},$$

K' désignant la perte de charge par unité de débit par unité de largeur de canal plan E.

Prenons pour origine des cotes pour h le niveau d'équilibre correspondant à P_0. La cote réduite ξ de S a été choisie de telle sorte que P_0 donne un déplacement de S égal à 1. Les autres notations sont celles de ([2]) ou ([3]) avec $\varepsilon = 1$. Le calcul a été fait dans l'hypothèse des petites perturbations décrites dans ([2]). On trouve alors, si $\beta \neq 0$:

$$(2)\qquad \xi_i = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2[2\alpha(k+1)+\gamma]\,(\beta\lambda_p^2 - \alpha)\cos\lambda_p \cos\lambda_p x_+}{2(1+k\cos^2\lambda_p)\,(\beta\lambda_p^2-\alpha)^2 + \gamma(\beta\lambda_p^2+\alpha)\cos^2\lambda_p}\, e^{-\lambda_p^2 t_+}$$

où les valeurs propres λ_p sont les racines de l'équation

$$(3)\qquad 2(\alpha - \beta\lambda_p^2)\,(\mathrm{tg}\,\lambda_p + k\lambda_p) + \gamma\lambda_p = 0.$$

On peut montrer que la surface S descend transitoirement dans $\mathcal{D}_e$ au-dessous de la cote d'équilibre $\xi = 0$ si l'on a $\alpha/\beta > \pi^2/4$.

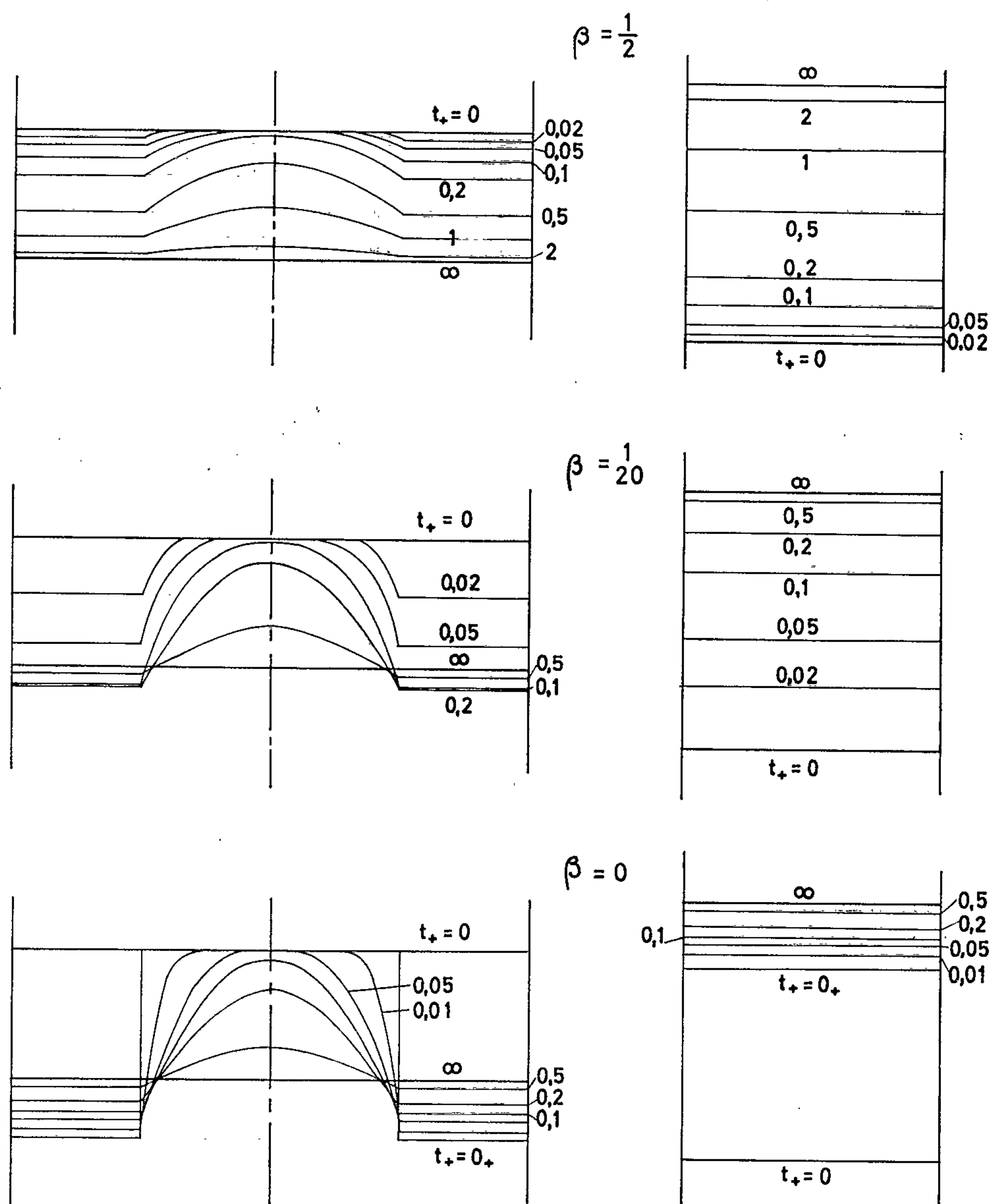


Fig. 2.

A titre d'exemple, la figure 2 montre la forme des surfaces de séparation obtenues par le calcul pour $\alpha = 1/2$, $k = 1$, $\gamma = 1$, $\rho_2 = 0$ et $\beta = 0$, $1/20$, $1/2$.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(¹) J.-L. PEUBE, *Mesures*, 29, nº 2, 1964, p. 86-88; *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2397 et 259, 1964, p. 3180.

(²) J.-L. PEUBE, *Journal de Mécanique*, 3, nº 3, 1964.

(³) J.-L. PEUBE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1475.

(*Laboratoire de mécanique expérimentale des fluides, Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Seine-et-Oise.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude théorique des oscillations secondaires dans des canaux rectangulaires compte tenu des pertes de charge.* Note (*) de MM. **Stéfan Bednarczyk** et **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

A partir du théorème d'énergie spécifique, on obtient l'équation différentielle du profil d'onde en tenant compte des pertes de charge.
L'analyse de cette équation permet de déterminer les surélévations maximales et minimales, ainsi que le tirant d'eau stabilisé.

Pour déterminer les grandeurs caractéristiques des oscillations secondaires dans des canaux rectangulaires (*fig.* 1), nous supposerons que les pertes de charge en régime transitoire sont proportionnelles au carré de la vitesse moyenne relative

$$\Delta E = \xi \frac{W^2}{2g}.$$

La relation entre les coefficients de perte de charge en mouvement relatif ξ et en mouvement absolu ξ_a est donnée par la formule

$$\xi = \frac{\xi_a}{\left(1 - \frac{a}{v}\right)^2},$$

où a est la célérité d'onde et v la vitesse des molécules.

ξ et ξ_a dépendent implicitement de x.

Fig. 1.

Nous supposerons dans la suite que ξ est constant afin de faciliter le calcul.

L'énergie spécifique dans une section transversale du canal à profil rectangulaire est donnée par la formule

$$E = H + \frac{\Omega^2}{2gB^2H^2} + \frac{\Omega^2}{6gB^2H^2}\left[2H\frac{d^2H}{dx^2} - \left(\frac{dH}{dx}\right)^2\right].$$

L'énergie spécifique dans la section initiale (en avant du front d'onde) a comme valeur

$$E_0 = H_0 + \frac{\Omega^2}{2gB^2H_0^2}.$$

L'équation fondamentale du mouvement relatif est

$$E_0 = E + \Delta E,$$

soit

$$2H\frac{d^2H}{dx^2} - \left(\frac{dH}{dx}\right)^2 + \frac{6}{\Phi_0^2}\frac{H^3}{H_0^3} - 3\left(\frac{2}{\Phi_0^2} + 1\right)\frac{H^2}{H_0^2} + 3(1+\xi) = 0.$$

L'équation différentielle du second ordre ainsi obtenue conduit, après intégration, à l'expression de la pente du profil d'onde

$$\frac{dH}{dx} = \sqrt{\frac{3}{\Phi_0^2}\left(\frac{H}{H_0} - 1\right)\left[-\frac{H^2}{H_0^2} + (1+\Phi_0^2)\frac{H}{H_0} - \Phi_0^2(1+\xi)\right]}.$$

Les surélévations extrémales correspondant à $dH/dx = 0$ sont données par la formule

$$\Phi_0 = \sqrt{\frac{\frac{H_{ex}}{H_0}\left(\frac{H_{ex}}{H_0} - 1\right)}{\frac{H_{ex}}{H_0} - 1 - \xi}}.$$

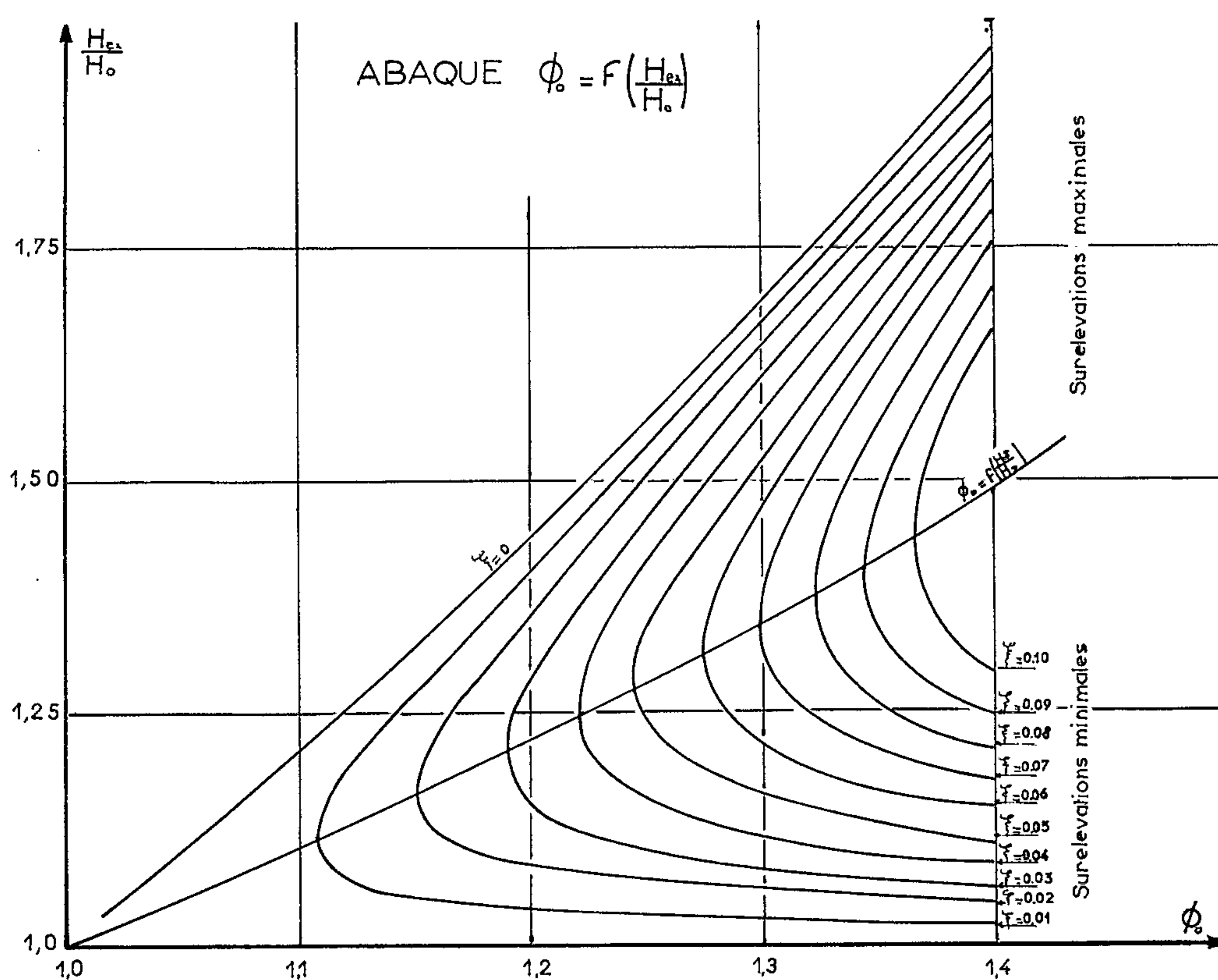


Fig. 2.

L'abaque présenté sur la figure 2 facilite l'évaluation des surélévations extrêmes.

L'examen des équations ci-dessus montre qu'en tenant compte de la perte de charge on n'obtient plus l'équation d'une onde solitaire ([1]). Le raccordement du profil de l'onde et du plan d'eau initial se fait à distance finie.

Sous l'influence de la perte de charge, les surélévations maximales diminuent tandis que les surélévations minimales augmentent.

Les oscillations secondaires ont une ligne neutre qui détermine le niveau d'eau stabilisé, dans le cas où les conditions de l'écoulement porteur de l'ondulation ne sont pas trop modifiées derrière le front d'onde

$$H_s = 1 + \xi + \sqrt{\xi(1 + \xi)} \qquad \text{et} \qquad h_s = \frac{H_0}{2}(\Phi_0^2 - 1).$$

Par conséquent, la hauteur d'onde stabilisée est égale à h_m, hauteur moyenne d'onde et elle est la moitié de la hauteur maximale de l'onde pour laquelle les pertes de charge sont négligeables ($\xi = 0$),

$$h_s = h_m = \frac{1}{2} h_{max}^{(\xi=0)}.$$

Remarquons que l'hypothèse sur l'évaluation des pertes de charge est loin d'être rigoureuse, mais elle permet une étude qualitative rapide du phénomène.

Pour obtenir quelques informations quantitatives, il faut modifier la valeur de ξ suivant l'abscisse x. Cette augmentation du coefficient ξ explique l'amortissement de l'ondulation secondaire bien visible sur l'abaque.

La connaissance du profil d'onde correspondant à différentes valeurs de ξ permet la construction approchée pas à pas du profil réel pour lequel ξ croît avec l'abscisse.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) S. BEDNARCZYK et C. THIRRIOT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3441.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Relation entre l'équation intégrale de Robin et une équation intégrodifférentielle de M. Maue.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai l'intention de montrer que l'équation intégrale de Robin ([1]), établie en Électrostatique, peut être déduite d'une équation intégrodifférentielle formulée par M. Maue ([2]), pour des solides parfaitement conducteurs, en régime sinusoïdal.

Je rappelle l'expression de la seconde équation de M. Maue :

$$(1)\qquad \frac{1}{2}\vec{j}_P = \vec{n}_P \wedge \vec{H}_0 + \frac{1}{4\pi}\iint_{(S)} \vec{n}_P \wedge \left[\vec{j}_M \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}}_M\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right)\right] dS,$$

où (S) est la surface qui limite le conducteur, $\vec{j}_P$ la densité superficielle du courant électrique en un point P de (S), $\vec{H}_0$ le champ magnétique primaire, qui existerait en l'absence du conducteur, $\vec{j}_M$ la densité superficielle de courant au point variable M de la surface (S), entouré de l'élément de surface dS, r la distance PM, $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$. Les dérivations de l'opérateur gradient sont effectuées par rapport aux coordonnées de M; $\vec{n}_P$ est le vecteur unité dirigé suivant la demi-normale positive en P.

J'exprime la divergence des deux membres de (1) par rapport aux coordonnées du point P; il vient

$$(2)\qquad \frac{1}{2}\mathrm{div}_P\vec{j}_P = \mathrm{div}_P\left(\vec{n}_P \wedge \vec{H}_0\right) + \frac{1}{4\pi}\iint_{(S)} \mathrm{div}_P\left\{\vec{n}_P \wedge \left[\vec{j}_M \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}}_M\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right)\right]\right\} dS.$$

Soit σ la densité superficielle de charge électrique. En vertu de l'équation de conservation, déduite des équations de Maxwell, nous avons

$$(3)\qquad \mathrm{div}\,\vec{j} = -\frac{\partial\sigma}{\partial t} = -i\omega\sigma.$$

D'ailleurs

$$(4)\qquad \mathrm{div}_P\left(\vec{n}_P \wedge \vec{H}_0\right) = -\vec{n}_P.\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{H}_0 + \vec{H}_0.\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{n}_P.$$

On trouve facilement

$$(5)\qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{n}_P = 0,$$

et, en raison d'une des équations de Maxwell :

$$(6)\qquad \mathrm{div}_P\left(\vec{n}_P \wedge \vec{H}_0\right) = -\vec{n}_P.\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{H}_0 = -i\omega\varepsilon_0\vec{n}_P.\vec{E}_0 = -i\omega\varepsilon_0 E_{0n},$$

E_{0n} étant la composante normale du champ électrique primaire. Je peux donc écrire, à la place de (1), la relation équivalente

$$(7)\qquad -\frac{1}{2}i\omega\sigma_P = -i\omega\varepsilon_0 E_{0n} + \frac{1}{4\pi}I,$$

en désignant par I l'intégrale double

$$(8)\qquad \mathrm{I}=\iint_{(\mathrm{S})}\operatorname{div}_{\mathrm{P}}\left\{\vec{n}_{\mathrm{P}}\wedge\left[\vec{j}_{\mathrm{M}}\wedge\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\mathrm{M}}\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)\right]\right\}d\mathrm{S}.$$

En vertu de (5) et d'une formule connue du calcul vectoriel, il vient

$$(9)\qquad \mathrm{I}=-\iint_{(\mathrm{S})}\vec{n}_{\mathrm{P}}.\overrightarrow{\operatorname{rot}}_{\mathrm{P}}\left[\vec{j}_{\mathrm{M}}\wedge\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\mathrm{M}}\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)\right]d\mathrm{S}.$$

J'applique maintenant une autre identité connue du calcul vectoriel :

$$(10)\qquad \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{\mathrm{A}}\wedge\vec{\mathrm{B}})=\vec{\mathrm{A}}\operatorname{div}\vec{\mathrm{B}}-\vec{\mathrm{B}}\operatorname{div}\vec{\mathrm{A}}+(\vec{\mathrm{B}}.\overrightarrow{\operatorname{grad}})\vec{\mathrm{A}}-(\vec{\mathrm{A}}.\overrightarrow{\operatorname{grad}})\vec{\mathrm{B}},$$

les composantes du vecteur $(\vec{\mathrm{A}}.\overrightarrow{\operatorname{grad}})\vec{\mathrm{B}}$ étant de la forme $\mathrm{A}^j\partial_j\mathrm{B}^i$. Si nous remarquons que $\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\mathrm{P}}=-\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\mathrm{M}}$, l'intégrandum de (9) devient

$$(11)\qquad \vec{n}_{\mathrm{P}}.\vec{j}_{\mathrm{M}}\Delta\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)+\vec{n}_{\mathrm{P}}.(\vec{j}_{\mathrm{M}}.\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\mathrm{P}})\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\mathrm{M}}\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right).$$

Or, en vertu de l'équation de propagation

$$(12)\qquad \square\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)=0,$$

nous avons

$$(13)\qquad \Delta\left(\frac{e^{-ik_0r}}{r}\right)=-k_0^2\frac{e^{-ik_0r}}{r},$$

quantité qui tend vers zéro, un même temps que $k_0=\omega/c$. Faisons le passage à la limite $k_0\to 0$. Le second terme de (11) devient

$$(14)\qquad -(\vec{j}_{\mathrm{M}}.\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{\mathrm{M}})\left(\vec{n}_{\mathrm{P}}.\frac{\vec{1}}{r^2}\right)=-j^i\partial_i\left(\frac{\cos\theta}{r^2}\right),$$

θ désignant l'angle du vecteur $\vec{1}/r^2$, dirigé suivant $\overline{\mathrm{MP}}$, avec la demi-normale positive en P à la surface (S).

Or, nous pouvons écrire

$$(15)\qquad -j^i\partial_i\left(\frac{\cos\theta}{r^2}\right)=-\partial_i\left(j^i\frac{\cos\theta}{r^2}\right)+\frac{\cos\theta}{r^2}\partial_ij^i=-\operatorname{div}\left(\vec{j}\frac{\cos\theta}{r^2}\right)+\frac{\cos\theta}{r^2}\operatorname{div}\vec{j},$$

si bien que l'équation (7) prend la forme

$$(16)\qquad -\frac{1}{2}i\omega\sigma_{\mathrm{P}}=-i\omega\varepsilon_0\mathrm{E}_{0n}+\frac{1}{4\pi}\iint_{(\mathrm{S})}\frac{\cos\theta}{r^2}\operatorname{div}_{\mathrm{M}}\vec{j}\,d\mathrm{S}-\frac{1}{4\pi}\iint_{(\mathrm{S})}\operatorname{div}_{\mathrm{M}}\left(\vec{j}\frac{\cos\theta}{r^2}\right)d\mathrm{S},$$

ou, en raison de (3) :

$$(17)\qquad -\frac{1}{2}i\omega\sigma_{\mathrm{P}}=-i\omega\varepsilon_0\mathrm{E}_{0n}-\frac{1}{4\pi}\iint_{(\mathrm{S})}\frac{\cos\theta}{r^2}i\omega\sigma_{\mathrm{M}}\,d\mathrm{S}-\frac{1}{4\pi}\iint_{(\mathrm{S})}\operatorname{div}_{\mathrm{M}}\left(\vec{j}\frac{\cos\theta}{r^2}\right)d\mathrm{S}.$$

Je vais établir que

$$(18)\qquad \iint_{(\mathrm{S})}\operatorname{div}_{\mathrm{M}}\left(\vec{j}\frac{\cos\theta}{r^2}\right)d\mathrm{S}=0$$

c'est-à-dire

$$\iint_{(S)} \operatorname{div} \vec{A}\, dS = 0, \qquad (19)$$

le vecteur $\vec{A}$ étant tangent à la surface (S).

Considérons, sur la surface (S), un système de coordonnées orthogonales (x^1, x^2); soit

$$ds^2 = (e_1\, dx^1)^2 + (e_2\, dx^2)^2 \qquad (20)$$

le carré de l'élément d'arc. L'élément d'aire est

$$dS = e_1\, e_2\, dx^1\, dx^2. \qquad (21)$$

Dans ce système, (19) reçoit l'expression

$$\iint_{(S)} \frac{1}{e_1\, e_2} [\partial_1 (e_2 A_1) + \partial_2 (e_1 A_2)]\, e_1\, e_2\, dx^1\, dx^2 = \iint_{(S)} \partial_1 (e_2 A_1)\, dx^1\, dx^2 + \iint_{(S)} \partial_2 (e_1 A_2)\, dx^1\, dx^2. \qquad (22)$$

Intégrons la première expression du second membre de (22) en faisant d'abord $x^2 = \text{Cte}$. Nous trouvons un résultat nul; de même en intégrant la seconde expression en faisant d'abord $x^1 = \text{Cte}$. (18) est donc vérifiée.

En nous reportant à (16), nous avons donc

$$\frac{\sigma_P}{2\varepsilon_0} = E_{0n} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint_{(S)} \frac{\cos\theta}{r^2} \sigma_M\, dS, \qquad (23)$$

ce qui est l'équation de Robin.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) E. Durand, *Électrostatique et magnétostatique*, 1953, p. 84 et 105.

(2) A. W. Maue, *Z. Physik*, 126, nos 7/9, 1949, p. 601-618; P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, 1963, p. 438-441.

(*Centre national d'étude des Télécommunications,*
38-40, *rue du Général Leclerc, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

OPTICO-ACOUSTIQUE. — *Proposition de production d'ondes hypersonores par effet Brillouin sous l'action simultanée de deux faisceaux lumineux cohérents sur un milieu diélectrique solide ou liquide.* Note (*) de M. **Alfred Kastler**, Membre de l'Académie.

L'auteur propose d'engendrer des ondes hypersonores dans un milieu liquide ou cristallin en y superposant deux faisceaux lumineux de fréquences légèrement différentes, de polarisations adéquates et faisant entre eux un angle ajustable.

L'intérêt des lasers pour l'étude des raies de diffusion Brillouin a été récemment mis en évidence [(1), (2)]. La production de raies Brillouin stimulées accompagnée de génération d'ondes hypersonores dans les cristaux et dans les liquides a été établie [(3), (4)].

Dans les expériences que nous venons de citer, l'effet Brillouin stimulé est produit à l'aide d'un seul faisceau lumineux intense, celui d'un laser à rubis. Bien que cet effet n'ait été étudié dans ces expériences qu'à 180 et 90° de la direction du faisceau excitateur, il se produit nécessairement dans toutes les directions et engendre des ondes sonores de divers états de polarisation.

On doit d'ailleurs remarquer que l'effet Brillouin qui décrit une interaction du type

$$\text{Photon 1} \pm \text{Phonon} \rightarrow \text{Photon 2} \tag{1}$$

est, par essence même, un « effet stimulé ». Léon Brillouin en a donné une théorie classique utilisant le langage des ondes (5). A la température ordinaire et dans le domaine optique, la production de radiations diffusées de fréquence augmentée $\nu'_2 = \nu_1 + \Delta\nu$ et de radiations de fréquence diminuée $\nu''_2 = \nu_1 - \Delta\nu$ se fait avec une égale intensité. Ce n'est qu'à basse température ou dans le domaine des rayons X que la dissymétrie d'intensité entre ces fréquences apparaît accusant alors le caractère quantique et « spontané » du transfert d'énergie. On peut dire que l'interaction exprimée par la relation (1) est à la fois due à l'absorption « stimulée » de l'onde lumineuse 1, à l'émission « stimulée » de l'onde lumineuse 2 et à l'absorption ou à l'émission « stimulées » des ondes hypersonores représentant l'agitation thermique dans le milieu matériel ou de l'onde ultrasonore qui y est artificiellement créée [expériences de Lucas et Biquard (6) et de Debye et Sears (7)].

Ce qu'il y a de nouveau dans les expériences récentes, c'est que l'emploi de la lumière d'un laser, par ses qualités d'intensité et de cohérence, apporte au phénomène d'interaction décrit par la relation (1) une ampleur qui permet d'envisager la génération massive de phonons en écrivant cette relation sous la forme

$$\text{Photon 1} \rightarrow \text{Phonon} + \text{Photon 2}, \tag{2}$$

l'absorption stimulée des photons 1 étant alors renforcée à la fois par l'émission stimulée des phonons et des photons 2.

L'interaction de stimulation mutuelle entre les trois éléments intervenant dans la relation (1) est réversible. Nous nous proposons de montrer qu'on peut écrire cette relation aussi sous la forme

(3) Photon 1 — Photon 2 → Phonon.

Elle montre sous cette forme que l'une des méthodes les plus efficaces pour créer dans un milieu matériel une onde hypersonore consiste à y superposer deux faisceaux lumineux cohérents de fréquences différentes ν_1 et ν_2 et d'associer ainsi à l'absorption stimulée des photons 1 l'émission stimulée des photons 2, les phonons créés intervenant également dans le processus de stimulatoin.

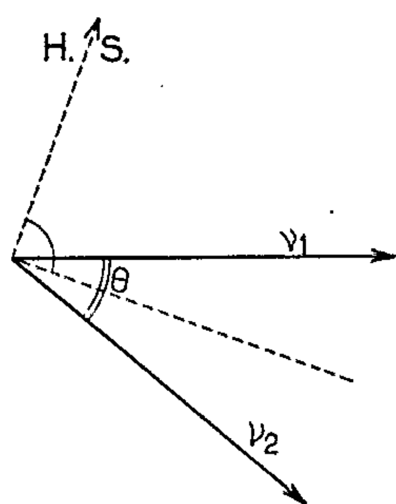


Fig. 1.

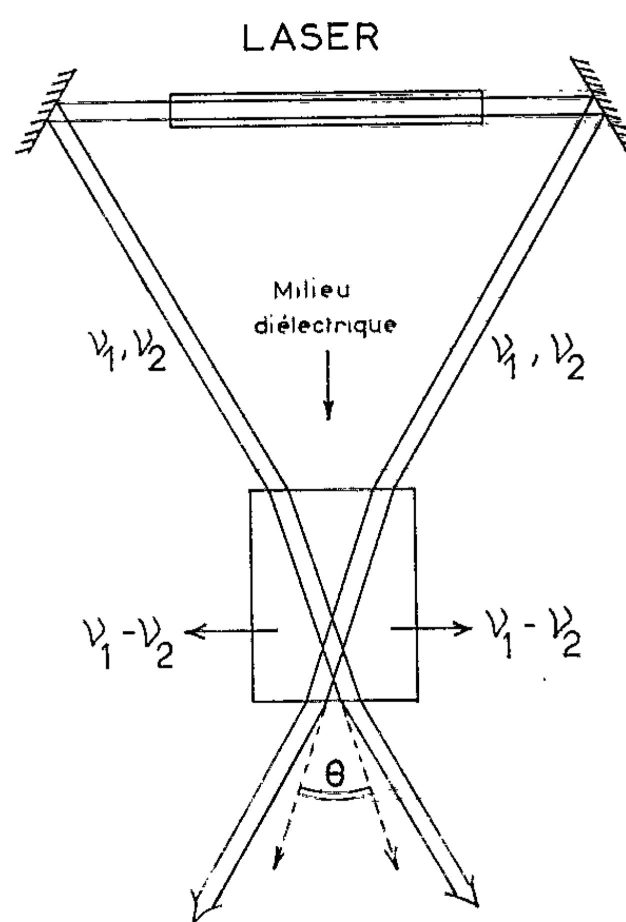


Fig. 2.

Dans l'ensemble des processus d'interaction décrits par les relations (1), (2) et (3), et quel que soit leur sens, l'énergie et la quantité de mouvement totales doivent se conserver. Cette double condition de conservation aboutit à la relation de Brillouin qui lie la différence de fréquence $\nu_1 - \nu_2$ à l'angle θ entre les deux faisceaux lumineux.

Nous nous proposons donc d'utiliser l'effet stimulateur dans l'effet Brillouin à la génération d'une onde hypersonore et d'en accroître le rendement en réalisant la sélectivité vectorielle des ondes hypersonores engendrées. Dans ce but, il convient de faire agir simultanément sur le milieu diélectrique deux faisceaux lumineux cohérents de direction et de longueurs d'ondes différentes (*fig.* 1). En choisissant à son gré la région de superposition des deux faisceaux, l'opérateur peut ainsi à volonté

créer une source d'énergie hypersonore dans une région interne du diélectrique.

Désignons par ν_1 la fréquence de la vibration lumineuse monochromatique du premier faisceau que nous supposons formé de rayons parallèles et désignons par ν_2 la fréquence de la vibration lumineuse monochromatique du deuxième faisceau formé également de rayons parallèles. Nous choisirons la fréquence ν_2 légèrement inférieure à ν_1 de façon que la différence $\nu_1 - \nu_2$ soit comprise à l'intérieur de la zone de fréquence Brillouin dont l'écart maximal est déterminé par la relation

$$\Delta\nu_0 = 2n\frac{v}{c}\,\frac{\nu_1+\nu_2}{2}.$$

Dans cette relation, c est la vitesse de la lumière dans le vide, n est l'indice de réfraction du milieu et v la vitesse de propagation des ondes hypersonores. Les grandeurs n et v sont des fonctions des fréquences employées et dépendent également, dans un milieu anisotrope, de la direction de propagation et de celle du vecteur vibration dans le milieu cristallin.

Le nombre d'onde $\Delta\sigma_0 = \Delta\nu_0/c$ varie, suivant la substance, de 0,1 cm^{-1} pour l'éther liquide, à 3 cm^{-1} pour un cristal de corindon lorsque les radiations employées appartiennent au spectre visible.

Lorsqu'on fait varier progressivement l'angle θ entre les deux faisceaux, un effet de résonance se produit au moment où cet angle satisfait à la condition de Brillouin :

$$\nu_1 - \nu_2 = \Delta\nu_0 \sin\frac{\theta_B}{2}.$$

L'absorption stimulée du faisceau ν_1, donneur d'énergie, se conjugue alors avec l'émission stimulée du faisceau ν_2, accepteur d'énergie, et donne lieu à une émission renforcée d'une onde hypersonore (H. S.) dirigée suivant la bissectrice extérieure des deux faisceaux lumineux (*fig.* 1).

Au moment où cette résonance se produit, l'intensité transmise par le faisceau 1 décroît et celle transmise par le faisceau 2 s'accroît. Les différences d'énergie totale et de quantité de mouvement apparaissent dans l'onde hypersonore.

En superposant ainsi deux faisceaux lumineux dans un milieu diélectrique pour produire l'effet Brillouin, on peut en une région donnée à l'intérieur du diélectrique produire une onde hypersonore de direction déterminée et l'on peut aussi, en jouant sur l'état de polarisation de chacun des deux faisceaux lumineux, favoriser la production, soit d'ondes hypersonores de compression (longitudinales), soit d'ondes de cisaillement (transversales).

Pour réaliser les deux faisceaux excitateurs, on peut se servir de deux lasers indépendants séparément ajustables en fréquence. On peut aussi utiliser la lumière, dédoublée en deux faisceaux, d'un laser unique émettant

simultanément sur plusieurs modes axiaux dont les nombres d'ondes diffèrent de $K/2ne$ (K étant un entier petit : 1, 2 ou 3), cette différence pouvant jouer le rôle de $\nu_1 - \nu_2$. Il suffit, pour qu'il en soit ainsi, de donner au laser une longueur e convenable (*fig.* 2).

On peut remarquer que si l'on produit dans un cristal piézoélectrique une onde élastique parallèle à l'axe de piézoélectricité, on fait apparaître sur les bords du cristal une tension haute fréquence convertible en onde électromagnétique. On peut ainsi engendrer des ondes électromagnétiques des domaines centimétrique et millimétrique.

On peut aussi remarquer que dans un laser à rubis, la condition de Brillouin pour $\theta = 180°$ peut se trouver réalisée entre deux modes axiaux dans le rubis lui-même et y donner lieu à une résonance hypersonore intense qui peut entraîner la rupture du cristal.

On peut enfin remarquer que l'énergie du faisceau lumineux ν_2 étant renforcée par le processus d'interaction, on peut n'utiliser qu'un seul faisceau lumineux excitateur ν_1 et auto-entretenir le faisceau ν_2 dans le milieu par des miroirs appropriés en position Fabry-Perot.

La méthode des deux faisceaux lumineux conjugués peut être utilisée également pour la production d'ondes hypersonores des branches optiques (effet Raman stimulé). La condition de Brillouin est à remplacer alors par une condition plus générale exprimant la conservation de l'énergie et celle de la quantité de mouvement.

Pour les expériences que nous proposons, il est essentiel que les deux faisceaux lumineux ν_1 et ν_2 soient formés de lumière cohérente et que leur superposition dans le milieu y forme un système mobile de franges d'interférences. Nous montrerons dans une prochaine Note le rôle joué par ce système de franges d'interférences dans la génération des ondes hypersonores.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) G. B. BENEDEK, J. B. LASTOVKA, K. FRITSCH et T. GREYTAK, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, 1964, p. 1284.

(2) R. Y. CHIAO et B. P. STOICHEFF, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, 1964, p. 1286.

(3) R. Y. CHIAO, C. H. TOWNES et B. P. STOICHEFF, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 592.

(4) R. G. BREWER et K. E. RIECKHOFF, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 334.

(5) L. BRILLOUIN, *Ann. Phys.*, 17, 1922, p. 88; *La diffraction de la lumière par des ultrasons* (*Actualités scientifiques*, Hermann, n° 59, Paris, 1933); *La diffraction de la lumière par des ondes élastiques* (*Jubilé de M. Marcel Brillouin*, p. 213, Gauthier-Villars, Paris, 1935).

(6) R. LUCAS et P. BIQUARD, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132 et 195, 1932, p. 121; *J. Phys. Rad.*, 3, 1932, p. 464.

(7) P. DEBYE et F. W. SEARS, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 18, 1932, p. 409.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques de diverses variétés cristallines de* ReO_2. Note (*) de M. **Pierre Gibart**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les susceptibilités paramagnétiques de ReO_2 monoclinique et orthorhombique ont été mesurées. Des méthodes de préparation d'oxydes propres aux mesures magnétiques sont décrites.

Nous avons mesuré la susceptibilité paramagnétique de plusieurs échantillons de bioxyde de rhénium orthorhombique préparés soit par synthèse directe à partir de rhénium métallique et ReO_3 (ou Re_2O_7), soit par décomposition thermique du perrhénate d'ammonium. Cette dernière méthode est délicate, car il subsiste sur les diagrammes de diffraction X des raies de la structure monoclinique jusqu'à 650° et, de plus, à 700°C ce bioxyde commence à se dismuter. Nous avons alors chauffé à 1000°C en ampoule scellée un oxyde initialement préparé par thermolyse du perrhénate à 500°C. Nous obtenons un produit stœchiométrique ne présentant pas de raies parasites. Les produits de départ utilisés sont de pureté garantie 99,99 %. Les oxydes ont été contrôlés par analyses radiocristallographique et chimique.

Les mesures de paramagnétisme ont été effectuées au Laboratoire de Paramagnétisme de l'Institut de Physique de Strasbourg. Nous avons utilisé l'appareil mis au point par Weiss et Foëx (1) et perfectionné par Foëx et Forrer (2). Nous avons vérifié que le paramagnétisme de nos échantillons était indépendant du champ, ce qui permet de conclure à l'absence d'impuretés ferromagnétiques. La susceptibilité a été mesurée de la température de l'azote liquide à la température ambiante. ReO_2 orthorhombique présente un faible paramagnétisme indépendant de la température. Nous avons obtenu comme valeur de la susceptibilité par gramme

$$\chi = 0,25 \pm 0,01 . 10^{-6},$$

soit

$$\chi'_M = 107 \pm 3 . 10^{-6}$$

pour la susceptibilité molaire corrigée du diamagnétisme des ions Re^{+4} et O^{2-} selon les valeurs données par Selwood (3). Cette valeur est légèrement supérieure à celle donnée par Klemm (4) en 1934.

Nous avons obtenu et identifié par analyse radiocristallographique [(5), (6)] ReO_2 monoclinique et ces résultats ont été confirmés récemment (7). Le bioxyde monoclinique résultant de la déshydratation de ReO_2 aq. préparé par voie aqueuse s'est cependant révélé impropre aux mesures magnétiques. Nous avons mis au point un autre mode de préparation permettant d'obtenir ReO_2 monoclinique très pur. On opère par décomposition thermique du perrhénate d'ammonium sous vide poussé. Dans

certaines conditions de température et de pression on obtient ReO_2 monoclinique et stœchiométrique. Nous avons vérifié aux rayons X ainsi que par réduction sous atmosphère d'hydrogène qu'il ne présente aucune trace de ReO_2 orthorhombique. En effet, ReO_2 monoclinique et orthorhombique ne sont pas réduits en rhénium métallique à la même température. La présence de ReO_2 orthorhombique se traduit sur les courbes de thermogravimétrie opérée sous atmosphère d'hydrogène par la présence d'un palier.

La susceptibilité paramagnétique a été mesurée de 85 à 300°K. ReO_2 monoclinique présente un faible paramagnétisme pratiquement indépendant de la température. Nous avons obtenu comme valeurs

$$\chi_{85^\circ K} = 0,48 \pm 0,015.10^{-6},$$
$$\chi_{300^\circ K} = 0,44 \pm 0,015.10^{-6},$$

soit

$$\chi'_{M\,85^\circ K} = 157 \pm 5.10^{-6},$$
$$\chi'_{M\,300^\circ K} = 148 \pm 5.10^{-6},$$

corrections faites du diamagnétisme des ions. Ainsi les deux variétés de ReO_2, bien qu'ayant la même composition, ont des susceptibilités paramagnétiques très différentes. Dans un Mémoire ultérieur, nous donnerons une interprétation de ce paramagnétisme indépendant de la température en relation avec les résultats des mesures de conductibilité.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) P. Weiss et G. Foëx, *J. Phys. Rad.*, 5, 1911, p. 1, 275, 744 et 895.
(2) G. Foëx et R, Forrer, *J. Phys. Rad.*, 6e série, 7, 1926, p. 180-187.
(3) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publisher Ltd, 1956.
(4) W. Schüth et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 220, 1934, p. 193.
(5) P. Gibart et G. Perrault, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 161.
(6) P. Gibart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 389.
(7) S. Tribalat, M. L. Jungfleisch et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2109.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide de la Faculté des Sciences, 2, rue Goethe, Strasbourg.*)

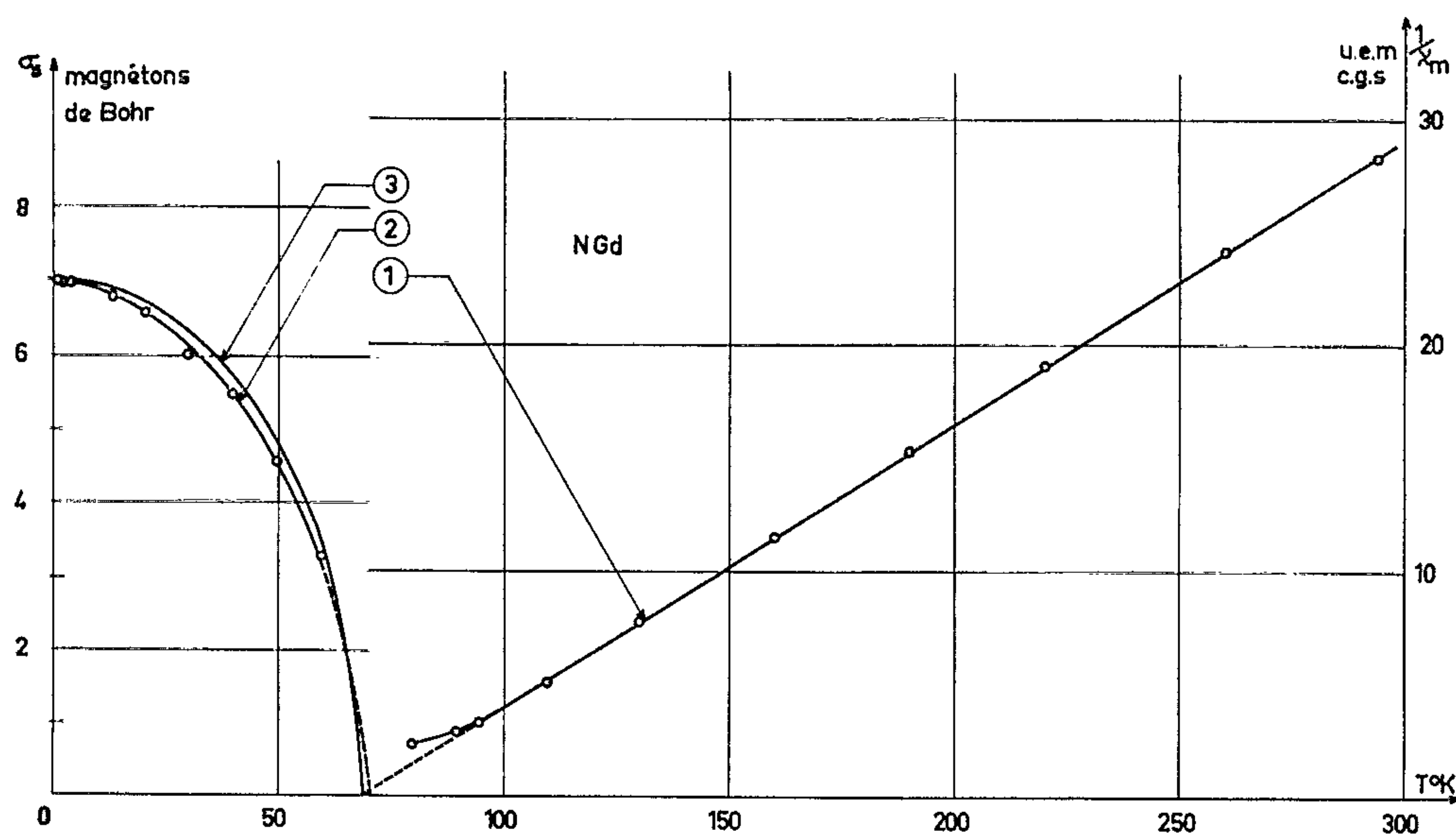
MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques du nitrure de gadolinium*, N Gd. Note (*) de MM. **Jean-Paul Rebouillat** et **Jean-Jacques Veyssié**, transmise par M. Louis Néel.

NGd est ferromagnétique, avec un point de Curie à 69°K et un moment ferromagnétique de 7 magnétons de Bohr (μ_B), égal au moment paramagnétique. On calcule la variation thermique de l'aimantation spontanée, en accord satisfaisant avec la courbe expérimentale.

L'étude des propriétés électriques et magnétiques des nitrures de terres rares a fait l'objet de publications récentes [(1) à (6)]; dans cette Note, nous donnons les résultats relatifs à la variation thermique de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité paramagnétique du nitrure de gadolinium, N Gd. L'échantillon a été préparé au C. E. N.-F. A. R. (7) par nitruration de l'hydrure de gadolinium; il est sous forme de poudre frittée et placé en permanence dans une ampoule scellée sous vide pour éviter toute oxydation; sa structure cristalline est du type ClNa, avec un paramètre a de 4,987 Å (8), en bon accord avec de précédentes déterminations [(1), (3), (9), (10)]; la distance entre deux atomes de gadolinium proches voisins est de 3,52 Å.

L'aimantation σ a été mesurée à des températures T entre 1,85 et 288°K et dans des champs magnétiques H jusqu'à 20 000 Oe. A des températures supérieures à 90°K, les variations (σ, H) sont linéaires; on ne décèle aucune trace de ferromagnétisme dû en particulier à du gadolinium métallique à l'état libre. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité moléculaire χ_m (courbe 1) définit un point de Curie paramagnétique à + 69°K et une constante de Curie de 7,87, en parfait accord avec la valeur calculée pour le gadolinium, avec un moment de spin de 7 μ_B. Aux températures inférieures à 70°K, les variations isothermes (σ, H) mettent en évidence un fort ferromagnétisme, avec un champ coercitif inférieur à une cinquantaine d'œrsteds et une aimantation rémanente qui par extrapolation s'annule à 71°K. Dans les champs forts, l'aimantation se sature difficilement; aux températures inférieures à 30°K, on observe que, dans la zone de champs étudiée, l'aimantation σ varie avec le champ H_i, intérieur à l'échantillon, suivant une loi de la forme $\sigma = \sigma_S[1 - (a/H_i)]$, qui permet de déterminer graphiquement l'aimantation spontanée σ_S à chaque température (courbe 2). Par extrapolation de la variation (σ_S, T^2) jusqu'à 0°K, on déduit la valeur de l'aimantation à saturation absolue σ_0, égale à $6,96 \pm 0,15$ μ_B par atome de gadolinium, en très bon accord avec le moment théorique de 7 μ_B du gadolinium. A des températures de l'ordre de 50°K, l'aimantation spontanée est de l'ordre de la moitié de l'aimantation à saturation absolue; l'application d'un champ magnétique produit non seulement un alignement des moments atomiques dans le sens

du champ et une variation de l'aimantation proportionnelle à $[1 - (a/H_i)]$, mais également une variation sensible du moment atomique, proportionnelle en première approximation à $(d\sigma_S/dH) H_i$. En considérant que la loi théorique de variation de l'aimantation avec le champ et la température est donnée par la fonction de Brillouin, $B_{7/2}$, pour la valeur 7/2 du nombre quantique interne, on peut déterminer par approximations graphiques successives l'aimantation spontanée σ_S à ces températures (courbe 2).



De l'étude du paramagnétisme, on déduit que le coefficient de champ moléculaire $n = \theta_p/C$, représentatif des interactions d'échange entre atomes de gadolinium, est égal à 8,76; en calculant, au moyen de $B_{7/2}$, l'aimantation σ_S prise par la substance dans le champ moléculaire $n\sigma_S$, on peut tracer la variation théorique (σ_S, T) (courbe 3), en accord satisfaisant avec la variation expérimentale. Tous ces résultats sont cohérents avec le comportement magnétique spécifique du gadolinium.

(1) R. Didchenko et F. P. Gortsema, *J. Phys. Chem. Sol.*, 24, 1963, p. 863.
(2) H. R. Child, M. K. Wilkinson, J. W. Cable, W. C. Koehler et E. O. Wollan, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 922.
(3) G. Bush, P. Junod, O. Vogt et F. Hulliger, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 79.
(4) G. Bush, P. Junod, F. Levy et O. Vogt, *Conférence internationale de Magnétisme*, Nottingham, 1964; *Proc. Phys. Soc.* (sous presse).
(5) D. P. Schumacher et W. E. Wallace, *Conférence de Magnétisme et des matériaux magnétiques*, Minnéapolis, 1964; *J. Appl. Phys.* (sous presse).
(6) J. J. Veyssié, J. Chaussy et A. Berton, *Phys. Lett.*, 13, 1964, p. 29.
(7) F. Anselin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2616.
(8) F. Anselin, Communication personnelle.
(9) Mme F. Gaume-Mahn, *Bull. Soc. chim. Fr.*, nos 11 et 12, 1956, p. 1862.
(10) W. Klemm et G. Winkelmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 87.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, B. P. n° 319, Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur une théorie généralisée de l'interaction d'un champ sinusoïdal avec la matière, et des formes nouvelles de cette interaction.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Interaction d'un champ avec un milieu contenant des molécules à deux niveaux non markoviennes. Identité du spectre ultrasonore et du spectre moléculaire. La théorie classique comme cas particulier des molécules markoviennes. Possibilité de spectres de raies comme illustration de la théorie générale.

On considère un milieu contenant des molécules à deux niveaux d'énergie sur lequel agit un champ sinusoïdal. On suppose que l'interaction se réduit à celle du champ avec chacune de ces molécules considérée comme isolée. On envisage plus particulièrement un rayonnement mécanique, mais la méthode et les résultats sont plus généraux.

Nous allons, au lieu de calculer la perturbation des populations des deux niveaux produite par le champ, suivre au cours du temps les changements d'état *d'une molécule,* en considérant une fonction aléatoire stationnaire $U(t)$ égale à $-u_1$ ou à $u_2 (u_1 > 0, u_2 > 0)$ selon que la molécule est à l'état 1 ou à l'état 2; $w = kT(u_1 + u_2)$ est la différence d'énergie des deux niveaux. On envisage la succession des instants t_{2j} et t_{2j+1} (j entier) où s'effectuent respectivement les transitions $1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 1$. La molécule demeure à l'état 1 pendant les intervalles de temps $\tau_{2j} = t_{2j} - t_{2j-1}$ et à l'état 2 pendant les intervalles de temps $\tau_{2j+1} = t_{2j+1} - t_{2j}$. On appelle τ_1 et τ_2 les durées de vie moyennes respectives de l'état 1 et de l'état 2 en l'absence de champ, et l'on pose $1/\rho_1 = \tau_1$, $1/\rho_2 = \tau_2$; on choisit en outre $u_2/u_1 = \rho_2/\rho_1$ de sorte que $\overline{U(t)} = 0$ (moyenne temporelle).

La présente méthode permet de décrire une situation beaucoup plus générale que la théorie classique, grâce à la considération de corrélations entre les τ_{2j} ou les τ_{2j+1}. Lorsque de telles corrélations existent — la molécule est alors non markovienne — c'est qu'en réalité les niveaux énergétiques sont en nombre supérieur à deux. L'adjonction d'une condition non markovienne à un système à deux niveaux est considérée ici comme un moyen simple de décrire une situation complexe.

Théorie générale. — La prescription d'une amplitude fixe w/kT à la fonction aléatoire $U(t)$ suggère d'identifier le problème à celui de l'interaction d'un champ sinusoïdal avec un oscillateur fortement non linéaire aléatoire; c'est précisément le caractère aléatoire de l'oscillateur qui conduit à une solution simple. On effectue la décomposition spectrale de $U(t)$ en développant en série de Fourier la portion de $U(t)$ de l'intervalle $0 \leq t < T$; ultérieurement, on fera le passage à la limite $T \rightarrow \infty$. A chaque terme (d'indice n) de la série, on associe un oscillateur de Van der Pol, faiblement non linéaire, puisqu'il est sinusoïdal. Chacun de ces oscillateurs soustrait

de l'énergie au champ (ou n'en soustrait pas) indépendamment du comportement des autres oscillateurs, du fait que les coefficients de Fourier de la fonction aléatoire $U(t)$ sont non corrélés. Pour la grandeur sans dimensions u_n relative au $n^{\text{ième}}$ oscillateur, on écrit l'équation de Van der Pol :

$$(1) \qquad \ddot{u}_n - \varepsilon_n \omega_n \left(1 - \frac{u_n^2}{u_{n,0}^2}\right) \dot{u}_n + \omega_n^2 u_n = B_{n,0} \omega^2 \sin \omega t,$$

où le second membre est dû au champ appliqué de fréquence ω; $\omega_n = 2\pi n/T$ et $2u_{n,0}$ sont respectivement la fréquence et l'amplitude du $n^{\text{ième}}$ terme de Fourier dans le développement de $U(t)$. On fait, à présent, l'hypothèse particulière $B_{n,0} = 2\beta A u_{n,0}$, où le facteur β est indépendant de l'indice n (ainsi que de la fréquence); A désigne l'amplitude du champ appliqué, supposée très faible.

Un oscillateur de Van der Pol non synchronisé ne soustrait pas d'énergie au champ. Un oscillateur synchronisé absorbe par seconde l'énergie $\gamma \omega^3 u_{n,0} B_{n,0} \sin \varphi_n$, où φ_n est le retard de phase sur le champ, et γ un facteur indépendant de l'indice n (ainsi que de la fréquence). On obtient l'énergie dE/dt dissipée par une molécule en 1 s en sommant l'expression précédente sur tous les oscillateurs synchronisés. La bande de fréquence synchronisée

$$-\frac{B_{n,0}\omega}{4 u_{n,0}} < \omega_n - \omega < \frac{B_{n,0}\omega}{4 u_{n,0}}$$

est étroite (A faible), et $u_{n,0}$ ainsi que $B_{n,0}$ y sont considérés comme constants. On effectue le passage à la limite $T \to \infty$, la sommation devient une intégration, le coefficient ε_n disparaît du résultat, et l'on trouve

$$(2) \qquad \frac{dE}{dt} = \frac{\gamma \beta^2 A^2 \omega^4}{8} \lim_{T \to \infty} \frac{2 |S(\omega)|^2}{T} = H\, G(\omega),$$

où l'on a posé $H = \gamma \beta^2 A^2 \omega^4/8$; $S(\omega)$ et $G(\omega)$ sont respectivement le spectre et la densité spectrale de $U(t)$; seules sont considérées les valeurs de $\omega > 0$. On sait que $G(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $\psi(\theta) = \langle U(t)\, U(t+\theta) \rangle$ (moyenne d'ensemble). On appellera ici *spectre moléculaire* la densité spectrale $G(\omega)$.

Si une onde mécanique se propage à la vitesse V dans un milieu de masse spécifique ρ, contenant ν molécules agissantes par centimètre cube identiques entre elles, on a

$$(3) \qquad \frac{\alpha}{\omega^2} = \nu K\, G(\omega),$$

α désigne le coefficient d'absorption, et l'on a posé $K = \gamma \beta^2/(8 \rho V)$. *Le spectre ultrasonore* (α/ω^2 en fonction de ω) *est identique au spectre moléculaire,* à un facteur indépendant de la fréquence près. Autrement dit, la mesure de l'absorption à diverses fréquences fournit directement le spectre moléculaire.

La théorie classique comme cas particulier des molécules markoviennes. — Dans ce cas les intervalles successifs τ_{2j} sont des variables aléatoires indépendantes, de même que les τ_{2j+1}. Leur densité de probabilité est $\rho_1 \exp - \rho_1 \tau$ et $\rho_2 \exp - \rho_2 \tau$, respectivement. Une généralisation (immédiate lorsque $\rho_1 \gg \rho_2$ ou $\rho_1 \neq \rho_2$) d'un raisonnement classique pour le basculeur poissonien fournit l'expression suivante de la fonction de corrélation :

$$\psi(\theta) = \left(\frac{w}{kT}\right)^2 \left[\frac{\rho_1 \rho_2}{(\rho_1 + \rho_2)^2}\right] \exp - |(\rho_1 + \rho_2) |\theta||.$$

Une démonstration générale élégante du résultat précédent a été donnée par P. Cartier (Communication personnelle). La relation (3) devient alors, conformément au résultat classique :

$$(4) \qquad \frac{\alpha}{\omega^2} = \nu \mathrm{L} \cdot \left(\frac{w}{kT}\right)^2 \cdot \frac{\exp - \left(\frac{w}{kT}\right)}{\left[1 + \exp - \left(\frac{w}{kT}\right)\right]^2} \cdot \frac{\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2},$$

avec un terme de fréquence de Debye. On a posé $1/\tau_0 = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$; les facteurs β et γ introduits par la présente théorie figurent dans $\mathrm{L} = 4\mathrm{K}$.

Retour au cas général. — Dans le cas non markovien des spectres différents de celui de Debye sont obtenus, sur lesquels nous reviendrons prochainement, notamment pour les comparer aux spectres ultrasonores très particuliers présentés par les solutions de macromolécules. Pour illustrer dès maintenant la théorie générale, signalons que dans certains cas limites (par exemple tous les τ_{2j} égaux entre eux), le spectre pourrait contenir des raies d'intensité variable (fonctions de Dirac) à des fréquences multiples de celle des changements d'état $1 \rightarrow 2$ (ou $2 \rightarrow 1$).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(*Laboratoire d'Acoustique moléculaire,*
3, *rue de l'Université*
et *Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, des solutions de phénols dans des mélanges de solvants peu polaires. Formation de « complexes de contact »*. Note (*) de MM. **Pham Van Huong**, **Jean Lascombe** et Mlle **Marie-Louise Josien**, présentée par M. Jean Lecomte.

La vibration de valence ν (OH) de quelques phénols est étudiée dans des mélanges de solvants non polaires ou peu polaires à différentes températures. Les dédoublements observés suggèrent l'existence d'une interaction spécifique due aux forces de Van der Waals entre le groupement OH et les molécules de chacun des solvants.

Le spectre infrarouge d'un alcool ou d'un phénol dissous dans un mélange formé d'un solvant peu ou non polaire comme le tétrachlorure de carbone, l'hexane ou le sulfure de carbone et d'un solvant accepteur de protons, présente habituellement deux bandes dans la région de la vibration de valence ν(OH). On attribue généralement la bande de plus basse fréquence au vibrateur OH associé au solvant accepteur de protons par liaison hydrogène [(1) à (4)]. La bande de plus haute fréquence a prêté par contre à de nombreuses discussions [(1) à (5)]. Certains auteurs ont pensé qu'elle doit, dans tous les cas, être attribuée à des groupements OH engagés dans des liaisons hydrogène faibles avec le solvant non polaire (4). Pour d'autres auteurs au contraire, la bande de haute fréquence correspond à des groupements OH libres; dans cette interprétation, le solvant non polaire est « inerte » et la fréquence ν(OH) se trouve perturbée seulement par l'effet moyen des forces de Van der Waals qu'exercent les molécules du solvant environnant le vibrateur [(1) à (3)].

Récemment, Allerhand et Schleyer ont observé, pour la première fois, un dédoublement de la bande ν(OH) du phénol dans des mélanges de deux solvants non polaires, le perfluorooctane et l'hexane. Ils expliquent ce phénomène par l'existence d'agrégats de molécules de fluorocarbure, entraînant une hétérogénéité microscopique de la solution (5).

Nous avons entrepris une étude systématique du spectre infrarouge de la vibration de valence ν(OH) de quelques phénols, en particulier du métachlorophénol, dont la fréquence est très sensible aux effets de solvants (6), en solution très diluée dans des mélanges de substances peu polaires, considérées le plus souvent comme des solvants « inertes » : l'hexane, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, le trichloroéthane et quelques carbures fluorés.

Dans les solvants purs, comme le montre la figure 1, on observe une bande ν(OH) simple. L'addition de quantités croissantes d'un second solvant fait apparaître un sous-maximum dont la fréquence glisse progressivement vers la position de la bande ν(OH) dans ce deuxième solvant pur. L'intensité relative des deux absorptions varie avec la nature et la proportion du mélange. Des conclusions différentes avaient été déduites

par l'un de nous, de l'examen de la bande ν(OH) du butanol ([1]), composé dont la fréquence ν(OH) est peu sensible à l'influence des solvants. De plus, la variation des positions des deux bandes en fonction de la composition du mélange n'avait pas été envisagée; enfin la résolution du spectromètre utilisé était moins bonne.

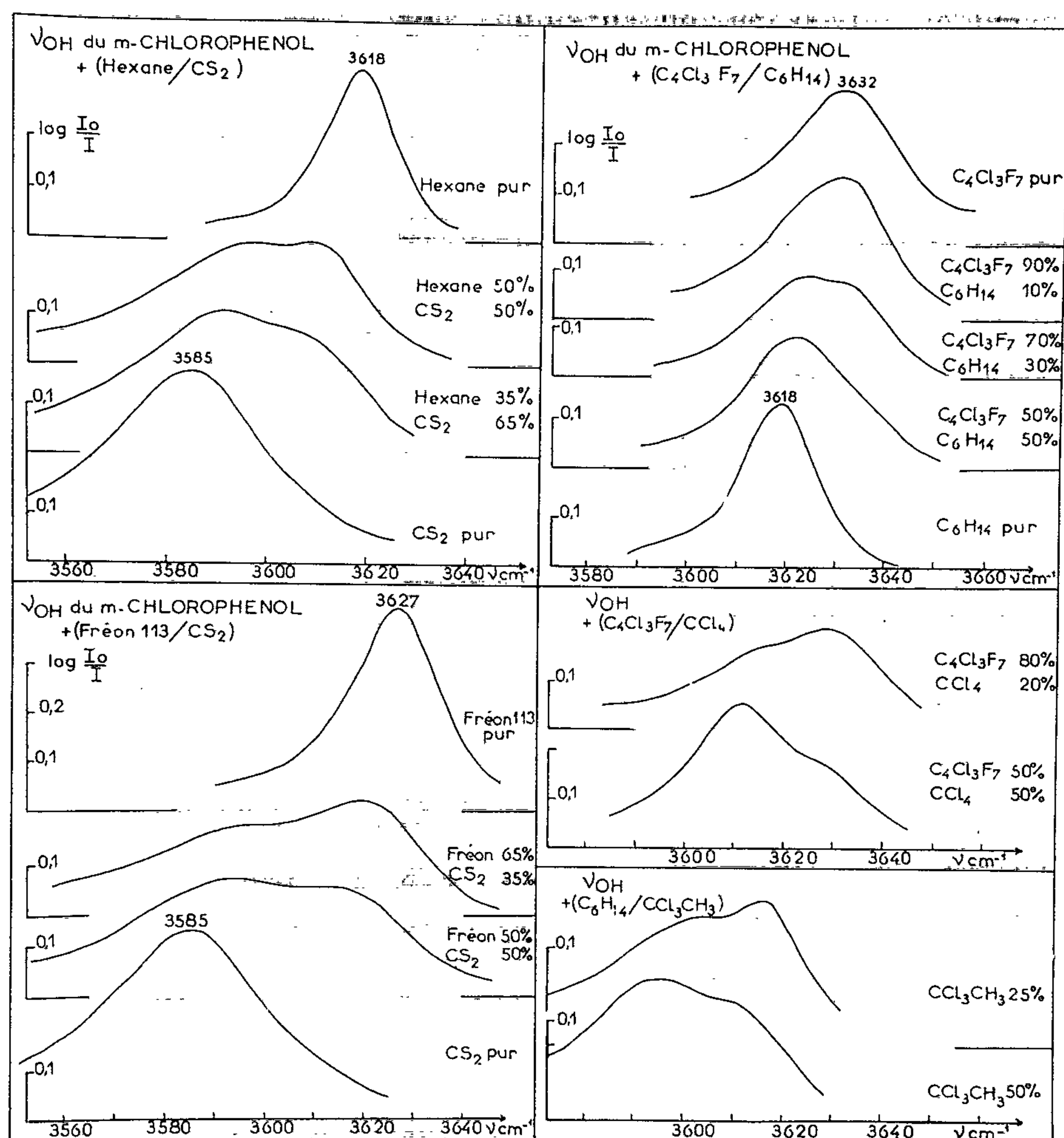


Fig. 1. — Spectre de la vibration de valence ν(OH) du métachlorophénol en solution dans divers mélanges de solvants.
Spectromètre : P. E. Mod. 421 réseau : 300 raies/mm.
Concentration : 0,015 M/l; épaisseur de cellule : 2 mm.

Nos nouvelles expériences permettent de généraliser les résultats obtenus récemment par Allerhand ([5]) et Horak ([7]). Cependant l'influence de la température conduit à rejeter l'hypothèse d'Allerhand et Schleyer. En effet, une élévation de température devrait détruire les agrégats envisagés, rendre homogène la solution et entraîner la fusion des deux absorptions en une seule, de position intermédiaire. En fait, pour une solution de métachlorophénol dans un mélange de trichoroheptafluorobutane et de

sulfure de carbone, une élévation de température de 150° provoque seulement une variation d'intensité relative des deux maximums (*fig.* 2).

Il ne nous paraît pas possible non plus de retenir l'hypothèse de complexes moléculaires par liaison hydrogène ([4]). En effet, dans les mélanges d'un carbure fluoré et d'hexane (ou de sulfure de carbone), la bande ν(OH) correspondant à l'hexane (ou au sulfure de carbone) est celle de plus basses fréquences (*fig.* 1) et son intensité est exaltée par un abaissement

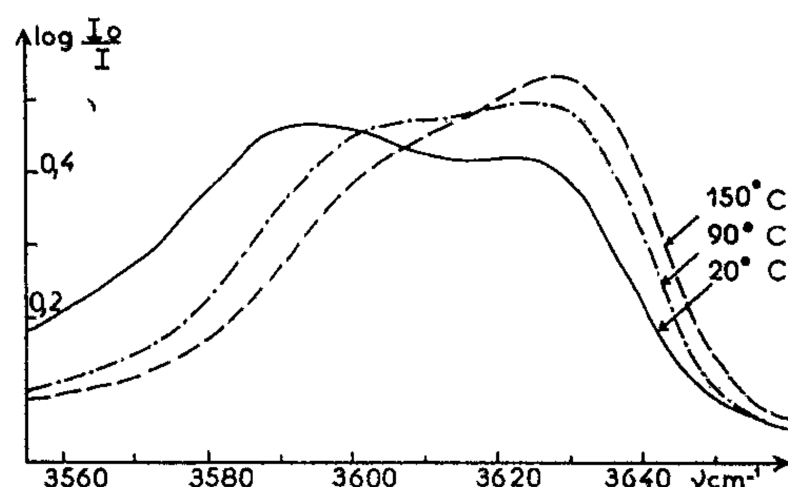


Fig. 2. — Effet de température sur la bande ν(OH) du métachlorophénol dissous dans le mélange de trichloroheptafluorobutane (60 % en volume) et de sulfure de carbone (40 % en volume).
Spectromètre : P. E. Mod. 421 réseau 300 raies/mm.
Concentration : 0,06 M/l; cellule étanche à pression : 1 mm.

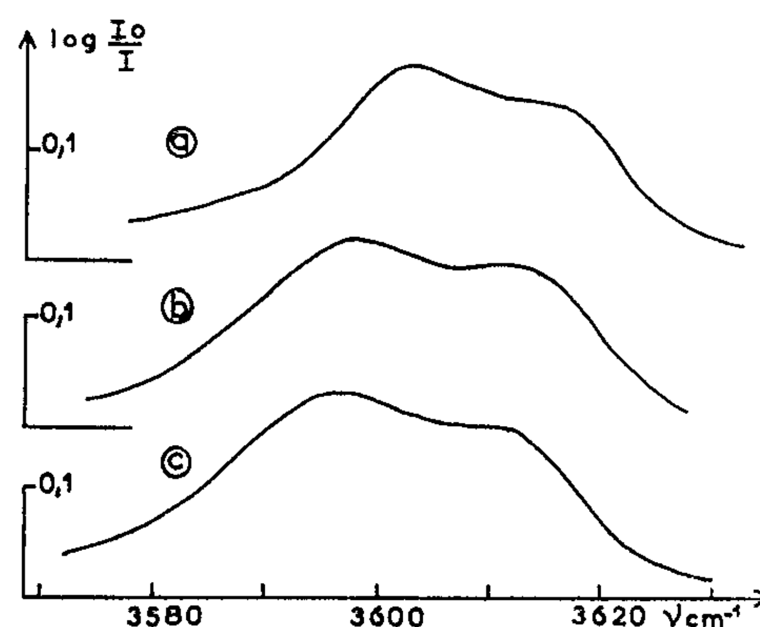


Fig. 3. — Spectre de la vibration ν(OH) de différents phénols dissous dans le mélange de trichloroheptafluorobutane (60 % en volume) et de sulfure de carbone (40 % en volume). *a*, *p*-méthoxyphénol; *b*, *m*-chlorophénol; *c*, *m*-bromophénol.
Spectromètre : P. E. Mod. 421 réseau 300 raies/mm.
Concentration : 0,015 M/l; épaisseur de cellule : 2 mm.

de température. Or il est difficile d'envisager une liaison hydrogène entre le groupement OH et un carbure aliphatique saturé. Ajoutons d'ailleurs que pour un mélange de solvants en proportions définies, le rapport des intensités des deux bandes apparaît très peu sensible à l'acidité du phénol utilisé (*fig.* 3).

Le dédoublement de la bande ν(OH) indique cependant qu'il y a interaction spécifique entre le vibrateur OH et chacun des deux solvants en

présence. Il est probable que cette interaction est commandée essentiellement par des forces de Van der Waals. Nous emploierons le terme de « complexe de contact » qui a déjà été utilisé par Orgel et Mulliken (8). Horak qui est arrivé indépendamment à des conclusions voisines des nôtres, a proposé récemment le terme de « complexes de collision » (9). Il faut sans doute rapprocher ces « complexes de contact » des « complexes de Van der Waals », dont la formation a été envisagée par Bratož (10) pour expliquer l'apparition d'une branche induite dans le spectre infrarouge des mélanges gazeux comprimés formés de molécules diatomiques polaires et d'un gaz inerte (11).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) J. Lascombe, *Thèse*, Bordeaux, 1960 et *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, 1959, p. 840-848.

(2) R. E. Kagarise et K. G. Whetsel, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 315, 329 et 341; R. E. Kagarise, U. S. Naval Res. Lab. Report, 5906, 1963.

(3) M.-L. Josien et J. Lascombe, *Colloques internationaux C. N. R. S.*, 1959, p. 137; M.-L. Josien, *Pure and Appl. Chem.*, 4, 1962, p. 33.

(4) L. J. Bellamy, H. E. Hallam et R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1120 et 55, 1959, p. 14, 220 et 1677; *Proc. Roy. Soc.*, 55 A, 1960, p. 22.

(5) A. Allerhand et P. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 372.

(6) P. V. Huong, *Thèse*, Bordeaux, 1963 (*Rev. Inst. Franç. Pétrole*, 18, n° 9, 1963).

(7) M. Horak, J. Pliva, M. Jakoubkova et J. Polakova, 7e *Congrès européen de Spectroscopie moléculaire*, Budapest, 1963.

(8) L. E. Orgel et R. J. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4839.

(9) M. Horak, Communication personnelle.

(10) S. Bratož, Communication personnelle [*J. Chem. Phys.* (sous presse)].

(11) G. C. Turrell, H. Vu et B. Vodar, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 315.

(*Laboratoire de Spectroscopie infrarouge*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure de la barysilite* : $MnPb_8.3(Si_2O_7)$. Note (*) de Mme **Janine Lajzérowicz**, transmise par M. Louis Néel.

La formule de la barysilite n'est pas $Pb_3Si_2O_7$, mais $MnPb_8.3(Si_2O_7)$. Nous avons déterminé sa structure par diffraction des rayons X et étude de l'absorption infrarouge. Nous avons réalisé la synthèse des composés isotypes $MPb_8.3(X_2O_7)$ avec X : Si, Ge et M : Be, Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Sr, Ca.

La détermination de la structure de la barysilite [(1), (2)] a été entreprise dans le cadre d'une étude sur les pyrosilicates [(3), (4)] (composés contenant le groupement Si_2O_7 constitué par deux tétraèdres SiO_4 avec un atome d'oxygène commun). Les méthodes utilisées ont été la diffraction des rayons X, l'absorption infrarouge et la synthèse de corps isomorphes.

Données cristallographiques. — L'examen combiné de diagrammes de rotation, de Weissenberg et de chambre à focalisation permet de confirmer la symétrie rhomboédrique [(5), (6)] et de déterminer les dimensions de la maille hexagonale

$$a_h = 9,821 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad c_h = 38,38 \pm 0,05 \text{ Å}.$$

Les extinctions systématiques sont les suivantes :

$$hkil : \; -h+k+l = 3n, \qquad h\bar{h}0l : \; l = 2n,$$

ce qui conduit aux deux groupes possibles : R 3*c* et $R\,\bar{3}c$. La loi de distribution des intensités des taches *okl* permet de conclure à la centrosymétrie du cristal.

Formule. — La formule jusqu'alors admise pour la barysilite était $Pb_3Si_2O_7$. Lors de nos premiers essais de détermination de la structure, les projections de Patterson et de Fourier étaient absolument inexplicables avec cette formule : 6 des cations sur les 54 que contient la maille n'« apparaissaient » pas. D'autres résultats nous ont alors permis de trouver la véritable formule de la barysilite; ce sont : des analyses chimiques anciennement publiées [(1), (2)] montrant la présence de manganèse, une analyse à la microsonde de Castaing confirmant ce point et surtout le fait que nous avons pu effectuer la synthèse de la barysilite conformément à la nouvelle formule avec un bon accord entre les valeurs théorique et expérimentale de la densité. Tous les essais de synthèse tentés jusqu'à ce jour par de nombreux auteurs [(6), (7)] avaient échoué. Ce faisceau de raisons qui nous a fait adopter la formule $MnPb_8.3(Si_2O_7)$ se trouve pleinement justifié *a posteriori* par la détermination complète de la structure.

Position des atomes lourds. — Nous disposons de 140 taches de diffraction d'indices $ok\bar{k}l$; les corrections classiques des intensités ont été faites ainsi qu'une correction d'absorption. La détermination des signes de 40 facteurs de structure a été obtenue par l'emploi des inégalités graphiques de Kitai-

gorodski suivi de l'utilisation de la relation statistique de Sayre-Zachariasen. La projection de Fourier correspondante permet, sans ambiguïté, de repérer les atomes de plomb, une fois leur nombre connu. Il reste un seul site pour placer les atomes de manganèse (tableau I).

TABLEAU I.

Barysilite : Données structurales obtenues.

Formule : $MnPb_8 3(Si_2O_7)$.

Rhomboédrique. Groupe spatial : $R\bar{3}c$.

Maille hexagonale :

$a = 9,821 \pm 0,005$ Å ; $b = 38,38 \pm 0,05$ Å.

Z = 6.

Positions atomiques :

			x.	σ(x).	y.	σ(y).	z.	σ(z).
36 Pb_I	en position	36 *f*.	0,256	0,001	0,236	0,001	0,0393	0,0001
12 Pb_{II}	»	12 *c*.	0	–	0	–	0,1629	0,0003
6 Mn	»	6 *a*.	0	–	0	–	1/4	–
36 Si	»	36 *f*.	0,68	0,03	0,68	0,03	0,043	0,004
18 O_I	»	18 *c*.	0,61	0,03	0	–	1/4	–
36 O_{II}	»	36 *f*.	0,79	0,02	0,83	0,02	0,019	0,003
36 O_{III}	»	36 *f*.	0,73	0,02	0,55	0,02	0,050	0,002
36 O_{IV}	»	36 *f*.	0,52	0,03	0,60	0,03	0,023	0,005

Position des groupements Si_2O_7. — L'étude de la structure aurait pu se poursuivre à l'aide des données des rayons X, mais ce travail rencontrait des circonstances peu favorables dues au nombre limité des intensités et à la participation vraiment très faible des atomes « légers » : silicium et oxygène, dans la diffraction, en comparaison de celle des atomes lourds.

Aussi, avons-nous fait appel à d'autres sources de renseignements : la connaissance du groupe spatial et de tous ses éléments de symétrie, l'absorption infrarouge, le remplacement isomorphique et aussi bien sûr, le fait essentiel qui est la configuration tétraédrique de dimensions pratiquement immuables du groupement SiO_4, isolé ou non, dans tous les silicates.

D'après l'étude de l'absorpsion infrarouge de la barysilite [8], la symétrie du groupement Si_2O_7 est vraisemblablement C_2 et l'angle (Si—O—Si) est de 135° environ. De ce fait, le nombre de sites possibles, pour les 18 atomes d'oxygène O_I communs aux tétraèdres se trouve limité à 1 (tableau I). Les substitutions des atomes de manganèse par les atomes : Be, Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Sr, Ca prouvent que la seule coordination commune possible de ces cations est l'octaèdre. Ces arguments successifs ainsi que la connaissance des dimensions approximatives des groupements Si_2O_7 permettent de placer les atomes légers.

Affinement et description de la structure. — L'affinement des 26 paramètres (17 paramètres de position, 8 coefficients d'agitation thermique, 1 para-

mètre de mise à l'échelle) conduit à la valeur 0,20 pour le facteur de confiance. Les atomes de plomb, notés Pb_{II}, en position spéciale et au nombre de 12, ont trois voisins proches d'oxygène formant un triangle équilatéral. Les atomes de plomb Pb_I en position générale ont des polyèdres de coordination beaucoup plus irréguliers, leurs proches voisins oxygène sont également au nombre de trois, les trois liaisons Pb_IO ont même longueur mais le plomb se projette assez loin du centre de gravité du triangle. Les distances Pb—O étant pour Pb_I et Pb_{II} de l'ordre 2,2-2,3 Å, il est certain que les liaisons Pb—O sont des liaisons de covalence.

Les groupements Si_2O_7 qui forment la charpente du cristal sont régulièrement disposés autour des axes ternaires parallèles à *c* passant par les points 0, 0, 0; 1/3, 2/3, 0; 2/3, 1/3, 0; ils forment en quelque sorte des « cheminées » cylindriques parallèles à *c*. Dans les canaux axés sur les axes ternaires, on trouve les atomes Mn et Pb_{II}. Ces deux cations ne forment que des liaisons « horizontales », c'est-à-dire entre groupements situés à la même cote. La cohésion « verticale » ainsi que la cohésion entre les différentes cheminées sont réalisées par les atomes de plomb en position générale.

Composés isomorphes. — Nous avons réalisé des composés isomorphes à partir de substitutions de deux types :

— d'une part, le remplacement des atomes de manganèse signalé précédemment et où le rayon des cations peut varier de 0,35 Å (Be) à 1,30 Å (Sr); de telles possibilités de remplacement isomorphique sont certainement très rares; elles illustrent en tout cas très bien la facilité « d'adaptation » du groupement Si_2O_7 dont parle N. V. Belov (9);

— d'autre part, nous avons préparé le germanate de plomb manganèse; cela nous permet d'affirmer l'existence du groupement Ge_2O_7 avec un angle différent de 180° (3) et de montrer que l'analogie silicium-germanium se poursuit dans la classe des composés pyro.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) E. V. Shannon et H. Berman, *Amer. Mineral.*, 11, 1926, p. 130.

(2) L. H. Bauer, *Amer. Mineral.*, 15, 1930, p. 340.

(3) A. Durif-Varambon et Mme J. Lajzerowicz, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 88.

(4) Mme J. Lajzerowicz, *Thèse*, Grenoble, 1964.

(5) A. Winchell et H. Winchell, *Elements of Optical Mineralogy*, part II, J. Wiley and Sons, 1956.

(6) F. P. Glasser, *Amer. Mineral.*, 49, 1964, p. 1485.

(7) R. F. Geller, A. S. Cramer et E. N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 13, 1934, p. 13.

(8) Mme J. Lajzerowicz (à paraître dans *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*).

(9) N. V. Belov, *Crystal Chemistry of Large Cation Silicates*, Consultants Bureau, New-York, 1963.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
Institut Fourier,
Place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure du* N-*parabromophényl-parachlorobenzène-sulfonamide*. Note (*) de Mme **Berthe Rérat**, MM. **Gérard Dauphin**, **Henri-Pierre Gervais**, **Alain Kergomard** et **Claude Rérat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de N-parabromophényl-parachlorobenzène-sulfonamide,

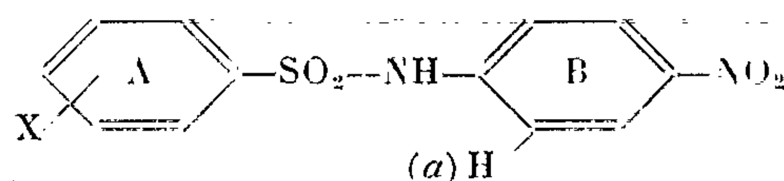
$BrC_6H_4NHSO_2C_6H_4Cl$,

appartiennent au groupe de symétrie rhomboédrique n° 148 : R $\bar{3}$.
La maille hexagonale a pour paramètres :

$$a = 27{,}09 \pm 0{,}05, \quad c = 9{,}40 \pm 0{,}05 \text{ Å}.$$

Elle contient une molécule par unité asymétrique. La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir des sections de Patterson perpendiculaires à l'axe *c*. Les positions atomiques ont ensuite été affinées par la méthode des moindres carrés. L'atome de soufre s'écarte considérablement du plan déterminé par les atomes BrC_6H_4N, ce qui apporte une confirmation expérimentale à l'hypothèse d'un empêchement stérique de conjugaison dans certains benzènesulfonanilides substitués.

Deux d'entre nous (G. D. et A. K.), dans une étude sur la dissociation acide de sulfonamides (1), ont mis en évidence une acidité anormale des composés du type $ArSO_2NHC_6H_4NO_2$ (*p*) et ont attribué ce phénomène à un empêchement stérique de conjugaison dû au chevauchement des sphères d'encombrement de l'atome de soufre et du proton (*a*). Cette hypothèse impliquait une rotation du noyau phényle B autour de la liaison C—N, par rapport à la position symétrique des deux autres liaisons de l'azote, la conjugaison du doublet libre de l'atome d'azote du groupement NH avec le groupement NO_2 étant ainsi empêchée.



Il était intéressant de voir si l'hypothèse émise serait confirmée par la détermination de la structure des molécules à l'état solide. Cette vérification a été tentée par deux d'entre nous (B. R. et C. R.) sur le N-parabromophényl-parachlorobenzène-sulfonamide, molécule intéressante *a priori*, à cause de ses trois atomes lourds. La rotation supposée est, en effet, indépendante de la nature des substituants en méta et en para des noyaux A et B.

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente de leur solution dans l'acétone ou l'alcool. Ils se présentent habituellement sous forme de prismes hexagonaux.

L'analyse du réseau réciproque par diagrammes de Weissenberg réalisés en équi-inclinaison a montré que ces cristaux appartiennent au système rhomboédrique, et que l'axe ternaire est parallèle à l'axe d'allongement.

Les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 27{,}09 \pm 0{,}05; \qquad c = 9{,}40 \pm 0{,}05 \text{ Å}.$$

La valeur de la densité, mesurée par flottation, $d_m = 1{,}74 \pm 0{,}01$ g.cm^{-3}, est en accord avec celle de la densité théorique, $d_x = 1{,}74 \pm 0{,}01$ g.cm^{-3}, en supposant 18 molécules par maille.

Les réflexions n'ont lieu que pour $- h + k + l = 3n$, ce qui caractérise les groupes n° 146 : R 3 et n° 148 : R $\bar{3}$.

On en déduit qu'il y a, soit 1 molécule en position générale dans l'unité asymétrique (groupe R $\bar{3}$), soit 2 molécules (groupe R 3). La première hypothèse a été retenue pour commencer les calculs; elle s'est trouvée vérifiée ultérieurement au cours de la détermination de la structure.

Les mesures d'intensités ont été effectuées au moyen des diagrammes de Weissenberg.

A partir de ces mesures, la méthode de l'atome lourd appliquée à la projection suivant l'axe c n'a d'abord donné que la position de l'atome de brome.

Il a donc fallu calculer des sections du diagramme de Patterson (sections perpendiculaires à l'axe c, tous les 0,5 Å). Elles ont permis d'obtenir, en plus des coordonnées de l'atome de brome, celles des atomes de soufre et de chlore. Les positions des autres atomes ont ensuite été obtenues par calcul de la projection de la densité électronique suivant l'axe c en utilisant les phases imposées par les atomes de positions connues.

L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés, commencé d'abord dans l'espace à deux dimensions, est poursuivi actuellement dans l'espace à trois dimensions.

Les résultats provisoires sont donnés au tableau I.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques

	z.	y.	x.
Br	0,093	0,067	0,827
S	0,238	0,322	0,427
Cl	0.247	0,138	0,045
O_1	0.284	0,342	0,533
O_2	0,235	0.363	0,333
N	0,178	0,291	0,508
C_1	0,121	0,137	0,719
C_2	0,176	0,179	0,745
C_3	0,195	0,230	0,674
C_4	0,159	0,237	0,585
C_5	0,103	-0,194	0,558
C_6	0,084	0,144	0,630
C_7	0,241	0.271	0,319
C_8	0,195	0,236	0,223
C_9	0,197	0,194	0.135
C_{10}	0,245	0,189	0,155
C_{11}	0,291	0,223	0,236
C_{12}	0,289	0,265	0,324

La valeur correspondante de l'angle des plans B et CNS est d'environ 45°. Elle est très supérieure à la valeur théorique de l'angle équivalent dans l'aniline, 33°, en supposant que l'atome d'azote a la même structure que dans l'ammoniac (HNH = 107°). Ces résultats sont donc compatibles avec l'hypothèse envisagée précédemment.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

[1] G. Dauphin et A. Kergomard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 486.

(*Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Chimie organique III,*
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire dans un solvant inerte ou basique.* Note (*) de Mme **Nicole Souty** et M. **Bernard Lemanceau**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les résultats des spectrographies Raman [(1), (2)] et infrarouge [(3), (4)] concernant le chloroforme en solution dans des solvants inertes ont parfois été interprétés par la formation de liaison hydrogène entre molécules de chloroforme. Les travaux les plus récents infirment cependant cette hypothèse [(5), (6)]. Certains auteurs ont également attribué la variation du déplacement chimique de résonance magnétique du proton du chloroforme en fonction de la dilution dans un solvant inerte à une association par liaison hydrogène [(7) à (11)]. C. F. Jumper (10) a calculé la constante d'équilibre de dimérisation relative aux fractions molaires, $K = 0{,}16 \pm 0{,}006$ et la variation de la constante d'écran du proton associé : $\delta_A = (-1{,}55 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-6}$.

Dans une publication plus récente, C. F. Jumper (11) tenant compte d'une correction semi-empirique suggérée par Glick [(12), (13)] propose : $K = 0{,}13 \mp 0{,}03$ et $\delta_A = (-1{,}8 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$.

Afin de tenir compte d'une éventuelle autoassociation du chloroforme dans l'étude de sa complexation avec des solvants accepteurs de protons, nous avons été conduits à réexaminer par résonance magnétique nucléaire les effets de solvants sur le chloroforme.

Déplacement chimique du proton de chloroforme dans le cyclohexane (*fig.* 1). — Nos mesures en référence interne sont en accord avec celles de C. F. Jumper; cependant aucun couple de valeur de K et δ_A ne satisfait à la courbe expérimentale tracée avec une précision de $0{,}002 \cdot 10^{-6}$.

Toute valeur de K comprise entre 0,16 et 0,01 satisfait à la courbe expérimentale à $0{,}02 \cdot 10^{-6}$ près. En outre il semble que la correction de Glick appliquée par Jumper ne puisse s'appliquer qu'à la solution diluée.

Il ne nous semble pas que l'étude en référence interne permette de conclure.

Nous avons mesuré le déplacement chimique du chloroforme en solution dans le cyclohexane par rapport à une référence externe (H_2O) et calculé le déplacement chimique réel à partir de la relation

$$\delta_{\text{réel}} = \delta_A + \frac{2\pi}{3} (\chi_{v,H_2O} - \chi_{v,\text{sol}}).$$

Cette relation a été vérifiée par Lussan (16).

Les susceptibilités des solvants purs et des solutions ont été mesurées à l'aide d'une balance de Gouy-Pascal avec une précision absolue de

0,002.10⁻⁶; nous avons vérifié que les susceptibilités des solutions étudiées suivaient la loi d'addivité.

La courbe du déplacement chimique réel du proton du chloroforme dans le cyclohexane fait apparaître un déplacement total de 0,20.10⁻⁶ entre le chloroforme pur et le chloroforme infiniment dilué dans le cyclohexane. En outre la concavité de la courbe du déplacement du chloroforme en fonction de la fraction molaire en chloroforme est orientée vers les champs décroissants (*fig.* 1).

Une telle courbe ne peut en aucun cas être interprétée dans la seule hypothèse d'une autoassociation du chloroforme par liaison hydrogène.

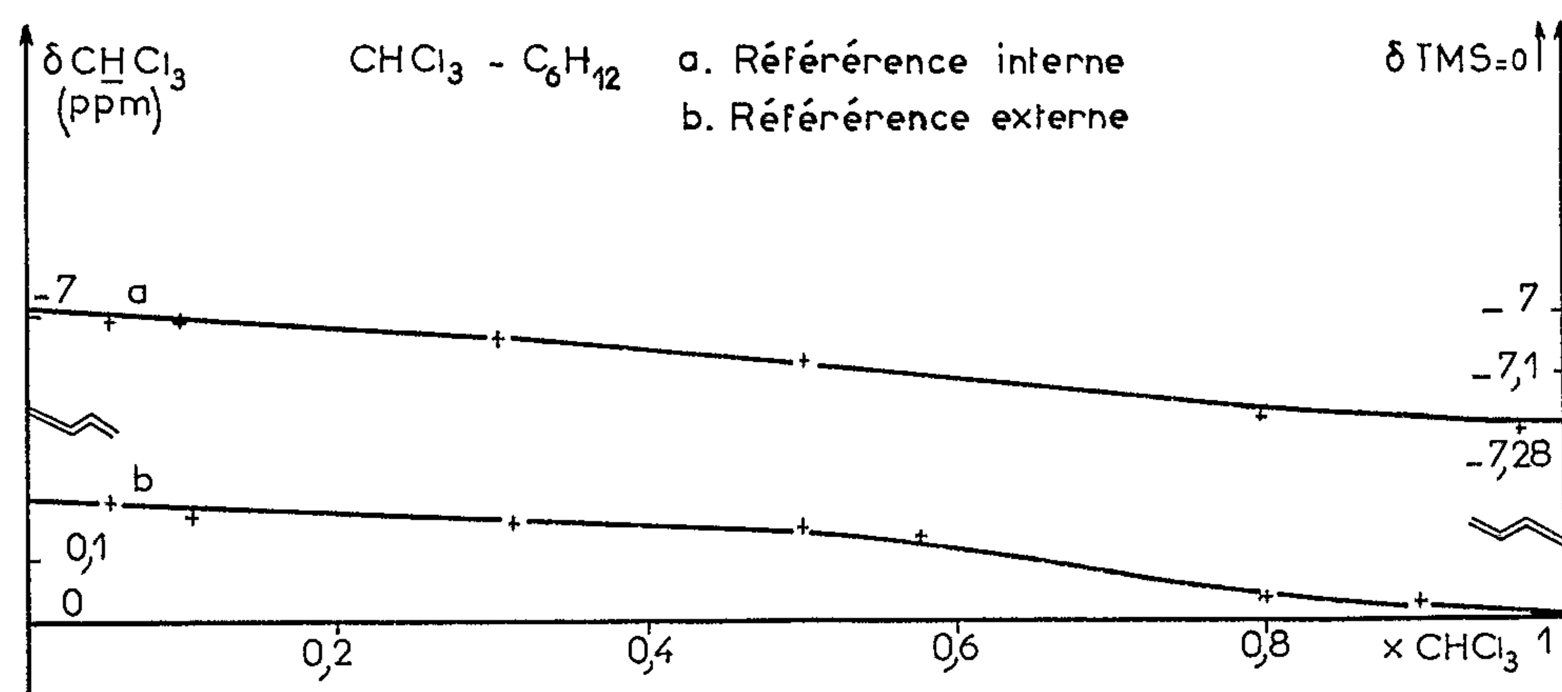


Fig. 1.

Complexation du chloroforme avec des solvants basiques. — Les déplacements chimiques du proton du chloroforme dissous dans les solvants basiques : acétone, éther éthylique, triéthylamine (TEA), dioxane, tributylamine (TBA) ont été mesurés en fonction de la concentration par rapport au tétraméthylsilane (TMS) en référence interne et également par rapport à une référence externe dans le cas des solutions dans l'acétone et dans l'éther (*fig.* 2).

En accord avec différents auteurs [(14), (15)] nous avons pu interpréter ces courbes dans l'hypothèse d'une complexation.

Nous avons choisi pour origine des déplacements chimiques celui du proton du chloroforme pur.

Si l'on essaie de tenir compte de l'effet de solvant du chloroforme sur lui-même, les résultats sont peu différents, mais l'accord entre courbe expérimentale et courbe calculée est moins satisfaisant qu'en l'absence de correction.

Le tableau suivant contient les valeurs des constantes K_B et des perturbations δ_B du proton engagé dans la liaison hydrogène à 25°C calculées à l'aide de relations déjà établies [(17), (18)].

Solvant.	Acétone [(a), (b)].	Éther [(a), (b)].	TEA [(a), (d)].	TBA [(c), (d)].	Dioxane [(c), (d)].
K_B	2 ± 0,2	3,75	2,76	1,14	0,91
$-\delta_B . 10^{-6}$	0,93 ± 0,02	0,543	1,42	1,02	0,88

(a) Mesures à 60 MHz (Varian A 60).
(b) Référence externe.
(c) Mesures à 25 MHz (Trüb-Taüber).
(d) Référence interne.

(Le cas du dioxane a été traité sans tenir compte d'une complexation possible sur les deux atomes d'oxygène.)

Les résultats ne mettent pas en évidence de corrélation entre la constante de complexation K_B et la perturbation δ_B.

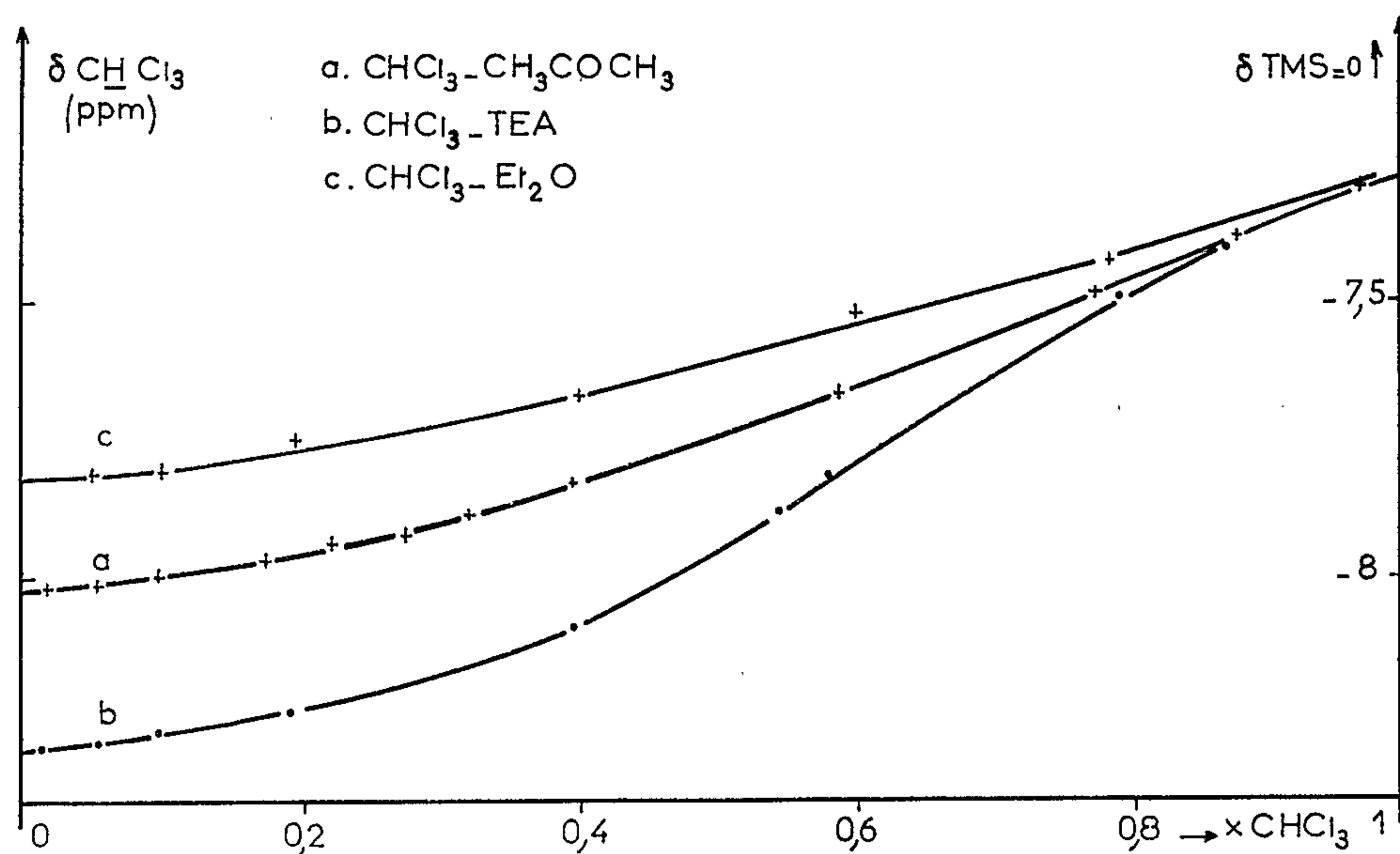


Fig. 2.

Variation thermique dans le cas des mélanges acétone-chloroforme et triéthylamine-chloroforme. — Nous avons étudié ces mélanges à trois températures différentes et calculé les valeurs correspondantes de K_B et δ_B qui sont rassemblées dans le tableau suivant :

Solvant.	2°C [(a), (d)].	25°C [(a), (d)].	49°C [(a), (d)].
K_B	1,96	1,74	1,42
$-\delta_B . 10^{-6}$	1,18	1,19	1,196
K_B	5,97	2,76	1,39
$-\delta_B . 10^{-6}$	1,39	1,42	1,437

(a) Mesures à 60 MHz (Varian A 60).
(d) Référence interne.

L'ordre de grandeur des enthalpies de complexation est le suivant :
chloroforme-acétone : $\Delta H = -1,2$ kcal.mole^{-1};
chloroforme-TEA : $\Delta H = -5,5$ »

Nous constatons qu'une variation de température entraîne une variation des constantes d'équilibre sans variation de la perturbation δ_B.

Ceci suggère que la perturbation δ_B est liée uniquement au terme énergétique de la complexation.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) A. NIKURADSE et R. ULBRICH, *Z. Naturforschung*, 81, 1953, p. 413.
(2) A. NIKURADSE et R. ULBRICH, *Z. Phisik. Chem.* (Frankfurt), 2, 1954, p. 9.
(3) U. LIDDEL et E. D. BECKER, *J. Chem. Phys.*, 2, 1956, p. 173.
(4) E. D. BECKER, *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, p. 743.
(5) M. T. FOREL, J. P. LEICKMAN et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 1, 1960, p. 103.
(6) J. DEVAURE, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1963.
(7) L. X. REEWES et W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 251.
(8) G. KORINECK et W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1157.
(9) C. M. JUGGUIS et D. R. CARPENTER, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 238.
(10) C. F. JUMPER, M. T. EMERSON et B. B. HOWARD, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1921.
(11) B. B. HOWARD, C. F. JUMPER et M. T. EMERSON, *J. Mol. Spectr.*, 10, 1963, p. 117-130.
(12) R. E. GLICK, D. D. KATES et S. EHRENSON, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 567.
(13) B. B. HOWARD, B. LINDER et M. R. EMERSON, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 485.
(14) C. M. HUGGINS, C. C. PIMENTEL et J. N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1244.
(15) M. L. JOSIEN, J. LEICKMAN et N. FUSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 188.
(16) C. LUSSAN, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 462.
(17) C. LUSSAN, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1100-1118.
(18) N. SOUTY, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1964.

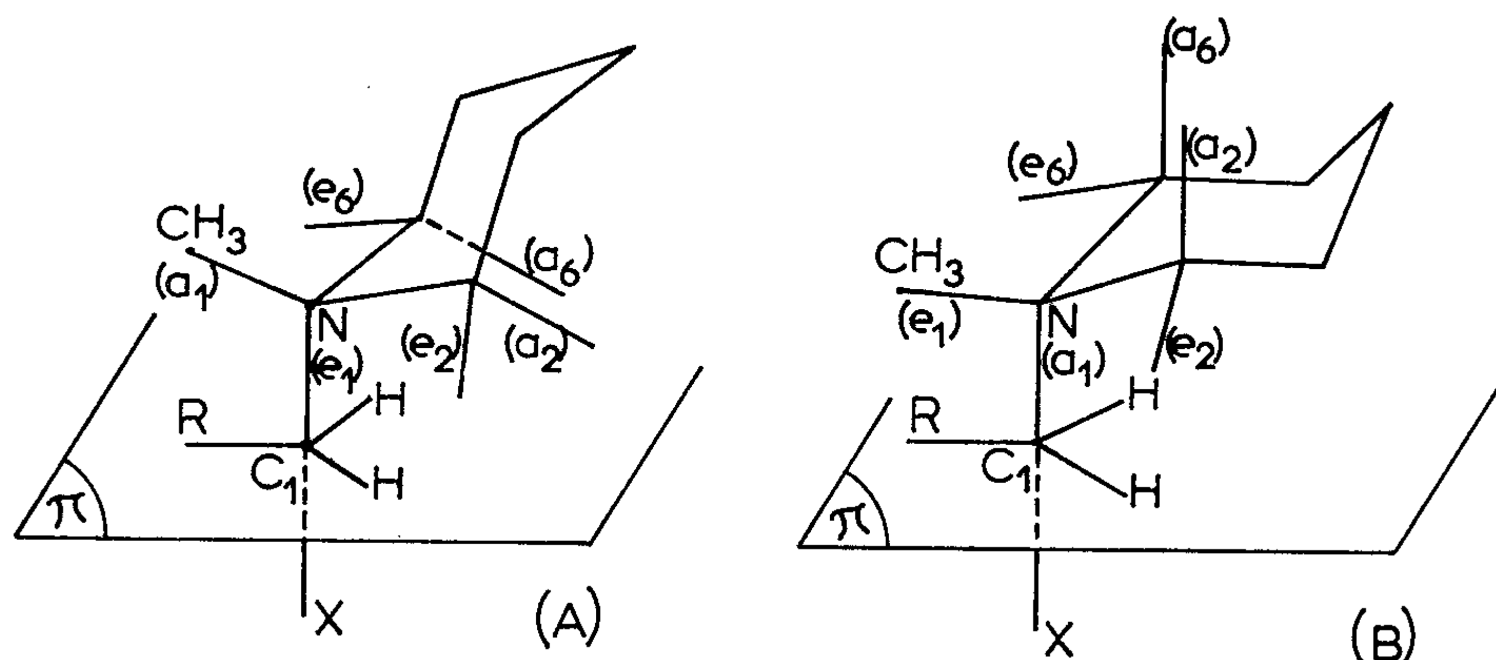
(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de l'encombrement stérique du réactif dans une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

Le maximum de réactivité des bromures de *n*-alcoyle $C_nH_{2n+1}Br$ pour $n = 6$ dans des réactions SN_2 disparaît lorsque la géométrie du groupe attaquant défavorise les conformations « cycliques » de la chaîne hydrocarbonée.

Le but de cette Note est de vérifier une hypothèse faite précédemment ([1]) dans l'étude de la réactivité des halogénures de *n*-alcoyle $C_nH_{2n+1}X$: le maximum de l'énergie d'activation $E^{\neq}$ pour $n = 6$ dans une réaction SN_2 avec un réatif Y est dû à un enroulement pseudo-cyclique de la chaîne paraffinique dans le plan π contenant le carbone réactionnel C_1 et perpendiculaire aux semi-liaisons X... C_1... Y de l'état de transition.

Pour cela, nous avons fixé partiellement la géométrie de Y en employant des amines cycliques : N-Méthylpipéridine (I), 1.2-diméthylpipéridine (II) et 1.2.6-triméthylpipéridine (III). L'état de transition possédera alors l'une des deux conformations A et B de la figure 1 où e_1, e_2, e_6, a_1, a_2, a_6 désignent les liaisons équatoriales et axiales des positions 1 (azote), 2 et 6 du cycle pipéridinique, et où $R = C_{n-1}H_{2n-1}$. La population des deux conformations n'est pas connue, mais les valeurs trouvées pour certains cyclohexanes substitués ([2]) permettent de supposer leur existence simultanée. Pour l'amine (I), les hydrogènes en e_2, a_2, e_6, a_6 ne feront pas, ou peu, obstacle au déploiement de la chaîne dans le plan π, tandis que pour les amines (II) et (III) il y aura intrusion d'un ou deux groupes méthyles dans le plan π, dans tous les cas pour la conformation A, dans le cas d'une liaison e_6 ou e_2 seulement pour la conformation B. En conclusion, il y aura un grand nombre de conformations amenant un groupe CH_3 dans le plan π. Ceci est confirmé par l'étude des résultats expérimentaux : pour *n* constant ($n = 7$ par exemple), on constate que l'effet de « front-strain » ([3]) dû classiquement à l'encombrement progressif de l'azote par substitution directe de groupes de plus en plus volumineux existe également



pour des substitutions voisines en 2 et 6 : en effet, la constante de vitesse k diminue (tableau I) lorsque Y varie de (I) à (III), tandis que croît l'énergie d'activation

$$E^{\neq}_{(II)} - E^{\neq}_{(I)} = 2,68 \text{ kcal/mole},$$
$$E^{\neq}_{(III)} - E^{\neq}_{(II)} = 2,36 \quad » \quad ,$$

de manière approximativement additive à raison de 2,5 kcal/mole par groupe CH_3. Ceci traduit évidemment leur présence au voisinage de C_1, c'est-à-dire du plan π. La méthylation en 2 et 6 sera donc défavorable à l'enroulement de la chaîne paraffinique R dans le plan π, et devra entraîner une disparition du maximum de $E^{\neq}$ pour $n = 6$.

TABLEAU I.

		$n = 3$.	$n = 4$	$n = 5$.	$n = 6$.	$n = 7$.	$n = 8$.	$n = 9$.	$n = 10$.	$n = 11$.
k_I ($10^4 M^{-1}.s^{-1}$).	25°...	1,88	1,59	1,64	1,65	1,67	1,69	1,68	1,69	1,69
	30°...	2,66	2,26	2,30	2,36	2,39	2,41	2,40	2,41	2,41
	35°...	3,84	3,24	3,27	3,40	3,37	3,42	3,40	3,42	3,41
	40°...	5,40	4,56	4,55	4,81	4,75	4,81	4,82	4,81	4,81
k_{II} ($10^4 M^{-1}.s^{-1}$).	25°...	4,33	3,60	3,61	3,65	3,73	3,73	3,72	3,73	3,72
	30°...	6,67	5,56	5,55	5,68	5,76	5,75	5,76	5,73	5,75
	35°...	10,15	8,44	8,41	8,65	8,72	8,74	8,74	8,74	8,74
	40°...	15,35	12,70	12,61	13,05	13,20	13,20	13,15	13,20	13,10
k_{III} ($10^5 M^{-1}.s^{-1}$).	25°...	1,60	1,56	1,55	1,57	1,59	1,59	1,60	1,60	1,60
	30°...	2,64	2,55	2,55	2,60	2,64	2,63	2,62	2,64	2,64
	35°...	4,29	4,14	4,12	4,23	4,27	4,26	4,26	4,26	4,25
	40°...	6,84	6,62	6,60	6,79	6,80	6,81	6,80	6,80	6,80
$E^{\neq}_{I}$ (kcal.mole)......		13,10 ± 0,11	13,06 ± 0,07	12,65 ± 0,07	13,26 ± 0,07	12,92 ± 0,02	12,94 ± 0,04	13,01 ± 0,06	12,94 ∓ 0,04	12,92 ± 0,05
$E^{\neq}_{II}$ (kcal.mole)......		15,64 ± 0,04	15,57 ± 0,02	15,46 ± 0,01	15,74 ± 0,02	15,60 ± 0,04	15,62 ± 0,03	15,60 ± 0,02	15,63 ± 0,04	15,56 ± 0,01
$E^{\neq}_{III}$ (kcal.mole)......		17,93 ± 0,02	17,88 ± 0,04	17,91 ± 0,02	18,07 ± 0,01	17,96 ± 0,05	17,93 ± 0,01	17,91 ± 0,03	17,86 ± 0,02	17,84 ± 0,03
$\Delta S^{\neq}_{I}$ (U. E. à 32°,5)..		−19,94 ± 0,35	−20,41 ± 0,23	−21,72 ± 0,24	−19,60 ± 0,22	−20,78 ± 0,06	−20,69 ± 0,12	−20,43 ± 0,20	−20,69 ± 0,12	−20,73 ± 0,15
$\Delta S^{\neq}_{II}$ (U. E. à 32°,5)..		−14,33 ± 0,12	−14,92 ± 0,06	−15,31 ± 0,04	−14,33 ± 0,08	−14,75 − 0,15	−14,71 ± 0,10	−14,77 ± 0,07	−14,67 ± 0,14	−14,89 ± 0,04
$\Delta S^{\neq}_{III}$ (U. E. à 32°,5)..		− 8,61 ± 0,05	− 8,84 ± 0,13	− 8,75 ± 0,06	− 8,18 ± 0,04	− 8,53 ± 0,15	− 8,61 ± 0,02	− 8,71 ± 0,10	− 9,00 ± 0,06	− 8,92 ± 0,10

Le méthyle lié à l'azote ne joue aucun rôle dans ce sens, mais sert à rendre l'amine tertiaire de manière à avoir une cinétique unique. Les corps (I), (II) et (III) ont été préparés à partir des amines secondaires correspondantes qu'on a méthylées sur l'azote. On a porté une grande

attention à la séparation de l'amine secondaire résiduaire de l'amine tertiaire : par méthode chimique (formation de sulfamide insoluble) et distillation au moyen d'une colonne à bande tournante, avec contrôle par le spectre infrarouge (pas de bande N—H vers 3 300 cm^{-1}) et dosage acidimétrique de la fonction amine (100 % avec une précision de 0,5 %). Ces amines, surtout (II) et (III), sont fragiles et doivent être conservées au froid et à l'obscurité, et utilisées aussi rapidement que possible. Leurs basicités vis-à-vis du proton sont du même ordre : pH des solutions aqueuses décimolaires à 20° : 11,61, 11,70 et 11,73. Les cinétiques sont faites dans le diméthylsulfoxyde anhydre, avec des concentrations de 0,05 et 0,01 M (mole/l) en amine et en *bromure* organique respectivement, à 25, 30, 35 et 40°. Les données expérimentales sont rassemblées dans le tableau I, n variant de 3 à 11. Les erreurs probables sont calculées par la méthode des moindres carrés d'après la dispersion des points dans le graphique log k en fonction de 1/T, et atteignent au maximum 0,1 kcal/mole pour $E^{\neq}$. Les indices I, II, III, des constantes de vitesse k ($mole^{-1}.l.s^{-1}$) des énergies $E^{\neq}$ (kcal/mole) et entropies ΔS (U. E. à 32°,5 C) d'activation, se rapportent aux cas où le réactif Y est respectivement (I), (II) ou (III). Si nous appelons $\Delta_{(5,6)}$ et $\Delta_{(7,6)}$ la différence en kcal/mole, des valeurs de $E^{\neq}$ pour $n = 5$ et $n = 6$ d'une part, et pour $n = 7$ et $n = 6$ d'autre part, à Y fixe, nous pouvons dresser le tableau suivant :

	Y = (I).	Y = (II).	Y = (III).
$\Delta_{(5,6)}$	0,61 ± 0,20	0,28 ± 0,20	0,16 ± 0,20
$\Delta_{(7,6)}$	0,34 ± 0,20	0,14 ± 0,20	0,11 ± 0,20

Ceci montre bien l'existence d'un maximum de $E^{\neq}$ pour (I) et sa disparition pour (II) et (III). Par contre, le léger maximum de $E^{\neq}$ pour $n = 10$, observé dans une autre étude [1] dans le cas où $Y = N_3^-$, a disparu lorsque Y = (I), résultat probablement lié à l'affaiblissement de ce phénomène [5] lorsque croît le volume du groupe partant X ou arrivant Y.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) J.-J. DELPUECH, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 359.

(2) F. A. BOVEY, E. W. ANDERSON, F. P. HOOD et R. L. KORNEGAY, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3099.

(3) M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1956, p. 75.

(4) H. T. CLARKE, H. B. GILLESPIE et S. Z. WEISSHAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4571.

(5) J.-J. DELPUECH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3686.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur une systématique de susceptibilités diamagnétiques de liaisons des composés du bore. Les liaisons* B-C, B-O, B-S *et* B-B. Note (*) de MM. **Fernand Gallais, Jean-Pierre Laurent** et **Gérard Cros**, présentée par M. Paul Pascal.

Le nombre et la variété des combinaisons du bore tricoordonné sont, à l'heure actuelle, suffisants pour qu'il soit possible d'étudier d'une façon systématique certaines de leurs propriétés physiques. Une telle étude a été déjà réalisée en ce qui concerne les réfractions moléculaires [(1) à (4)] et nous avons, nous-mêmes, proposé dans le domaine de l'effet Faraday un certain nombre de modules de liaisons [(5) à (6)]. En ce qui concerne les propriétés diamagnétiques, les résultats mentionnés dans la littérature sont en nombre très restreint : mis à part le cas du trichlorure de bore (9), (10)], seule l'étude des composés oxygénés a été abordée avec l'examen d'une douzaine d'esters orthoboriques et métaboriques [(9), (11)] et d'un ester alcoylborique (11). Nous nous sommes donc proposé d'effectuer un nombre suffisant de mesures de susceptibilité magnétique de composés du bore pour nous permettre d'évaluer les modules des différentes liaisons intéressant cet élément. Au cours de cette première étude nous avons examiné les liaisons B-C, B-O et B-S, soit dans des composés symétriques BR_3, $B(OR)_3$, $B(SR)_3$, où le bore est lié à trois atomes identiques, soit dans des combinaisons non symétriques $RB(OR')_2$, R_2BSR', ..., où existent simultanément deux types de liaisons (B-C et B-O ou B-C et B-S) et enfin la liaison B-B dans les composés $B_2(OR)_4$ et $B_2(NRR')_4$.

Avant d'examiner les résultats obtenus, nous préciserons que le terme de « susceptibilité ou aimantation de liaison » est employé ici avec le même sens que dans l'étude des composés carbonés (12). Étant donné qu'à l'heure actuelle il est difficile de dissocier la contribution des liaisons de covalence normale de l'effet imputable à une éventuelle rétro-coordination (13), nous avons supposé que dans tous les composés envisagés l'atome de bore conserve la coordinence 3 et l'état d'hybridation sp^2.

En conséquence la « masse » de l'atome de bore se trouve répartie également entre trois liaisons, le symbole $\chi_{(B-X)}$ par lequel nous désignons la susceptibilité de la liaison B-X n'étant qu'une simplification d'écriture pour $\chi_{(B/3-X/n)}$. Dans ces conditions, la susceptibilité moléculaire d'une combinaison dans laquelle le bore est lié aux atomes X, Y et Z peut être représentée par une expression de la forme

$$\chi_M = \chi_{(B-X)} + \chi_{(B-Y)} + \chi_{(B-Z)} + \Sigma.$$

La quantité Σ qui symbolise la contribution de toutes les liaisons présentes dans la molécule et dans lesquelles n'intervient pas le bore, est évaluée à l'aide des modules suivants [12] :

$$10^6.\chi_{(C-C)} = -2,90; \quad 10^6.\chi_{(C-H)} = -4,25;$$
$$10^6.\chi_{(C-O)} = -4,1; \quad 10^6.\chi_{(C-S)} = -10,2.$$

Le tableau I renferme les résultats obtenus au cours de l'étude des composés symétriques. Les valeurs expérimentales de la susceptibilité moléculaire figurant dans la 3e colonne sont rapportées à l'eau ($10^6.\chi_{H_2O} = -0,720$). Elles sont exprimées en u. é. m. C. G. S.

Tableau I.

N°	Composé.	$10^6.\chi_M$ Ce travail.	$10^6.\chi_M$ Littérature.	Σ.	$10^6.\chi_{(B-C)}$.
1.....	$B(C_3H_7)_3$	−113,2	-	−106,6	− 2,2
2.....	$B(C_4H_9)_3$	−147,6	-	−140,8	− 2,3
3.....	$B(C_5H_{11})_3$	−182,8	-	−175,0	− 2,6
4.....	$B(C_6H_{13})_3$	−216,4	-	−209,2	− 2,4
				Moyenne........	$-2,3_7 \pm 0,2_5$
					$10^6.\chi_{(B-O)}$.
5.....	$B(OCH_3)_3$	− 63,8	− 63,9 [10] − 64,0 [11]	− 50,5	(− 4,4)
6.....	$B(OC_2H_5)_3$	− 99,5	− 99,2 [11]	− 84,7	− 4,9
7.....	$B(OC_3H_7)_3$	−133,0	−133,3 [11]	−116,9	− 4,7
8.....	$B(OC_4H_9)_3$	−167,7	−167,6 [11]	−153,2	− 4,8
9.....	$B(OC_5H_{11})_3$	−202,5	−202,7 [11]	−187,3	− 5,0
				Moyenne........	$-4,8_5 \pm 0,1_5$
					$10^6.\chi_{(B-S)}$.
10.....	$B(SC_3H_7)_3$	−169,3	-	−137,2	−10,7
11.....	$B(SC_4H_9)_3$	−205,1	-	−171,4	−11,2
12.....	$B(SC_5H_{11})_3$	−238,3	-	−205,6	−10,9
13.....	$B(SC_6H_{13})_3$	−273,0	-	−239,8	−11,0
				Moyenne........	$-10,9 \pm 0,2_5$

On trouve dans la 4e colonne les valeurs citées dans la littérature quand elles existent, elles sont d'ailleurs en bon accord avec nos propres déterminations. La comparaison des termes successifs de chacune des trois séries permet de constater que la contribution d'un chaînon $-CH_2-$ est dans tous les cas voisine de la valeur $-11,4.10^{-6}$. Il semble donc légitime d'utiliser ces valeurs de la constante moléculaire pour évaluer les modules de liaisons. Les éléments de ce calcul — valeurs de la quantité Σ et des susceptibilités de liaisons — figurent respectivement dans les 5e et 6e colonnes. Si l'on écarte le composé n° 5 qui, d'ailleurs, n'a pas été pris en compte dans le calcul de la moyenne — les dérivés méthylés

présentant toujours une certaine anomalie de comportement par rapport aux homologues supérieurs — les contributions fournies par chaque type de liaison sont constantes à environ $\pm$ 0,2.10^{-6}.

Ces résultats étant acquis, nous avons examiné des composés présentant deux types de liaisons de façon à mettre en évidence les effets éventuellement dus aux substitutions successives dans les séries $R_nB(OR)_{3-n}$ et $R_nB(SR)_{3-n}$ de façon à préciser les limites de validité des modules obtenus. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

N°	Composé.	$10^6.\chi_M$ Trouvé (a).	$10^6.\chi_M$ Calculé (b).	$\Delta\chi_M$ (a) − (b).	$\Delta\chi_M$ %.
14.....	$C_2H_5B(OC_4H_9)_2$	−138,3	−138,2$_5$	−0,0$_5$	−0,0$_2$
15.....	$C_2H_5B(OC_7H_{15})_2$	−206,1	−206,6	+0,5	+0,2
16.....	$C_4H_9B(OC_4H_9)_2$	−162,0	−161,0	−1,0	−0,6
		−163,5 ([11])	–	–	–
17.....	$C_5H_{11}B(OC_4H_9)_2$	−173,4	−172,4	−1,0	−0,6
18.....	$C_6H_{13}B(OC_4H_9)_2$	−182,7	−183,8	+1,1	−0,7
19.....	$(C_4H_9)_2BOC_4H_9$	−155,4	−154,5	−0,9	−0,6
20.....	$(C_5H_{11})_2BOC_4H_9$	−178,4	−177,3	−1,1	−0,6
21.....	$(C_6H_{13})_2BOC_4H_9$	−198,7	−200,1	+1,4	+0,7
22.....	$(C_4H_9)_4B_2O$	−209,1	−207,0	−2,1	−1,0
23.....	$(C_6H_{13})_4B_2O$	−301,5	−298,2	−3,3	−1,1
24.....	$C_4H_9B(SC_3H_7)_2$	−163,9	−162,6	−1,3	−0,8
25.....	$C_4H_9B(SC_4H_9)_2$	−186,7	−185,4	−1,3	−0,7
26.....	$C_5H_{11}B(SC_4H_9)_2$	−198,4	−196,8	−1,6	−0,8
27.....	$(C_4H_9)_2BSC_4H_9$	−168,7	−166,7	−2,0	−0,9
28.....	$(C_6H_{13})_2BSC_4H_9$	−214,2	−212,3	−1,9	−0,9

Les valeurs expérimentales de l'aimantation moléculaire consignées dans la 3e colonne montrent tout d'abord qu'ici encore les groupements $-CH_2-$ fournissent une contribution de − 11,4.10^{-6}. De ces valeurs expérimentales nous avons rapproché des valeurs calculées (4e colonne) à partir des modules précédemment obtenus. L'écart, $\Delta\chi_M$ et $\Delta\chi_M$ %, entre ces deux séries de valeurs (5e et 6e colonnes), est dans tous les cas très faible. L'accord est peut-être légèrement moins bon pour les composés nos 22 à 28, mais on ne doit pas oublier que ces dernières combinaisons sont très sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse. On peut donc dire que la présence simultanée dans une molécule de deux types de liaisons B-C et B-O ou B-C et B-S n'affecte pas de façon sensible le module imputable à chacune de ces liaisons prise isolément. Rappelons qu'il en est de même en effet Faraday pour les liaisons B-C et B-O ([14]); en ce qui concerne la liaison B-S, au contraire, l'étude magnétooptique ([8]) permet de mettre en évidence une certaine influence de l'environnement, ce qui confirme la plus grande sensibilité de cette propriété à ce genre de facteur.

En conclusion, nous pouvons résumer les résultats obtenus en rappelant que les trois liaisons B-C, B-O, B-S peuvent être caractérisées par des modules de susceptibilité pratiquement constants dans les séries de composés $R_nB\,(OR)_{3-n}$ et $R_nB\,(SR)_{3-n}$:

$$10^6 \cdot \chi_{(B\text{-}C)} = -\ 2{,}3_7 \pm 0{,}2_5,$$
$$10^6 \cdot \chi_{(B\text{-}O)} = -\ 4{,}8_5 \pm 0{,}1_5,$$
$$10^6 \cdot \chi_{(B\text{-}S)} = -\ 10{,}9_5 \pm 0{,}2_5.$$

Pour compléter ces données, nous pouvons faire état de la susceptibilité de la liaison B-B déduite de l'étude de cinq composés du type $(RO)_2B\text{-}B\,(OR)_2$ et du type $(RR'N)_2B\text{-}B\,(NRR')_2$ ([15])

$$10^6 \cdot \chi_{(B-B)} = -\ 3{,}6_5 \pm 0{,}2_5.$$

A ces différentes liaisons, nous pourrions ajouter B-Cl et B-N, mais seulement à titre indicatif étant donné qu'elles n'ont été étudiées, l'une et l'autre, que dans un seul type de composé — respectivement BCl_3 ([10]) et cinq combinaisons $B\,(NR_2)_3$:

$$10^6 \cdot \chi_{(B\text{-}Cl)} = -\ 20{,}0 \qquad \text{dans le composé } BCl_3,$$
$$10^{6} \cdot \chi_{(B\text{-}N)} = -\ 3{,}8_5 \pm\ 0{,}25 \qquad \text{dans les composés } B\,(NR_2)_3.$$

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) PH. M. CHRISTOPHER et TH. J. TULLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6516.

(2) B. M. MIKHAILOV, T. A. SCHEGOLEVA et YU. N. BUBNOV, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Otdel. Khim. Nauk, 1962, p. 413.

(3) L. I. ZAKHARKIN et A. I. KOVREDOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Otdel. Khim. Nauk, 1962, p. 1564.

(4) R. GILLIS, *Rev. pure and appl. Chem.*, 30, 1960, p. 21.

(5) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3785.

(6) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3283.

(7) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1233.

(8) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1481.

(9) K. KIDO, *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 21, 1932, p. 869.

(10) P. PASCAL, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 57.

(11) A. GRAU et M. LUMBROSO, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1860.

(12) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(13) E. W. ABEL, W. GERRARD, M. F. LAPPERT et R. SHAFFERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2895.

(14) J.-P. LAURENT, non publié.

(15) J.-P. LAURENT et J.-P. BERTHALON, non publié.

(Laboratoire de Chimie générale et minérale, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.)

PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Chaleur spécifique d'alliages dilués de fer dans l'or.* Note (*) de MM. **Bernard Dreyfus**, **Jean Souletie**, **Robert Tournier** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

On a mesuré les chaleurs spécifiques entre 1 et 4°K de six alliages Au-Fe (0,2, 0,5, 1, 2, 3 et 8 %). Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour les alliages Cu-Mn. Il s'agit du même type d'ordre magnétique à basse température.

Pour les faibles concentrations de métal de transition dans les métaux nobles, d'anciennes expériences ([1]) ont distingué dans l'état *liquide* deux types d'alliages; ceux pour lesquels la température de Curie paramagnétique θ devient infinie négative aux concentrations évanescentes et ceux pour lesquels θ est proportionnelle à la concentration; c'est le cas des alliages Cu-Mn et Au-Fe. D'autres expériences sur les solutions *solides* ont montré que les alliages Au-Fe suivent une loi de Curie-Weiss ([2]).

Blandin et Friedel ([3]) ont justifié l'existence de deux types d'alliages en reliant la condition de découplage des niveaux liés virtuels à la présence ou non d'un moment magnétique localisé sur les atomes du métal de transition. De plus ils ont montré que dans les systèmes à moment localisé (par exemple : Au-Fe et Cu-Mn) il fallait s'attendre à basse température à l'apparition de phénomènes d'ordre ([3]). Des études par effet Mössbauer ([4]) ont décelé un tel ordre dans l'alliage Au-Fe et des mesures magnétiques récentes [([5]), ([6])] ont établi une correspondance entre la température d'apparition de l'aimantation rémanente (température du maximum de la susceptibilité initiale) et la température de transition déduite de l'effet Mössbauer.

Aux *fortes concentrations* (de l'ordre de 8 %) nous avons constaté ([7]) par des mesures magnétiques l'influence certaine d'une tendance à la ségrégation, en particulier sur la rémanente et sur la susceptibilité jusqu'à 70°K (superparamagnétisme). Il n'en reste pas moins difficile de saturer ces alliages dans les champs les plus élevés même aux températures les plus basses [([6]), ([8])].

Aux *faibles concentrations* où nous pensons que les atomes sont assez bien distribués au hasard les propriétés magnétiques, électriques et thermiques des Au-Fe sont très analogues à celles des Cu-Mn. La température T_N du maximum de la susceptibilité initiale est proportionnelle à la concentration [([5]), ([9]), ([10])]. Elle se trouve d'ailleurs être la même à 10 % près pour la même concentration de fer dans l'or ou de manganèse dans le cuivre. Il semble que $T_{\text{élec}}$, température du maximum de la résistivité suive à peu près la même loi (signalons cependant que $T_{\text{élec}} \sim 3 T_N$ [([11]), ([12])].

Ces résultats laissent supposer l'apparition du même type d'ordre à des températures voisines [([3]), ([13])]. Nos mesures de *chaleur spécifique* confirment l'analogie avec les Cu-Mn ([14]).

Six échantillons (0,2, 0,5, 1, 2, 3 et 8 % at. de fer) d'un poids de 13 g environ, ont été préparés à partir d'or Lyon-Allemand 99,99 et de fer Johnson-Matthey 99,999 puis trempés à partir de 980°C sous un jet d'hydrogène à 120 kg de pression. Refroidis à 1,2°K par l'intermédiaire d'une languette de cuivre serrée par un soufflet métallique à hélium sous pression, ils ont été mesurés jusqu'à 4,2°K par une méthode classique. Pour l'alliage à 8 % qui a déjà fait l'objet d'une publication (7) nous rappelons qu'un recuit de 14 h à 100°C n'avait pas affecté la chaleur spécifique malgré de profondes modifications de la courbe d'aimantation et contrairement à ce qui avait été le cas pour les Cu-Co (15).

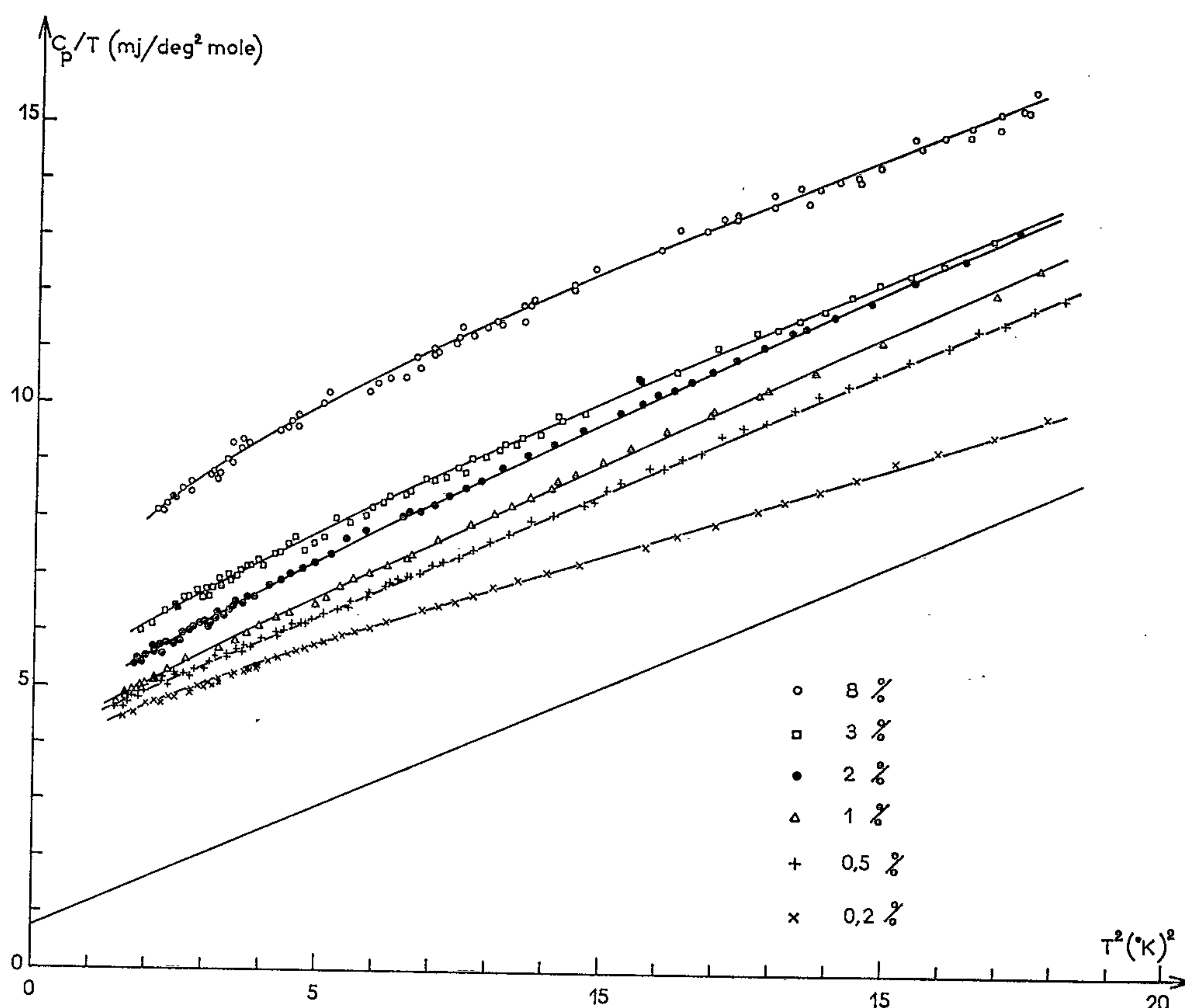


Fig. 1.

Nous avons représenté (*fig.* 1) C_P/T en fonction de T^2. On obtient un ensemble de courbes parallèles à celle de l'or pur, sauf pour le 0,2 % pour lequel $T_N = 1{,}6°K$ tombe dans la zone de mesures. Sur la figure 2, on a porté $C_{\text{alliage}} - C_{\text{Au}} = \Delta C_P$ en fonction de T en prenant pour C_{Au}, $J/g°K = 9{,}86\,(T/165)^3 + 3{,}75.10^{-6}\,T$ (16).

ΔC_P est pratiquement linéaire : $\Delta C_P = \alpha T$. Le coefficient α varie seulement d'un facteur 2 lorsque la concentration c varie d'un facteur 40 (de 0,2 à 8 % at.). Ceci est en excellent accord avec les

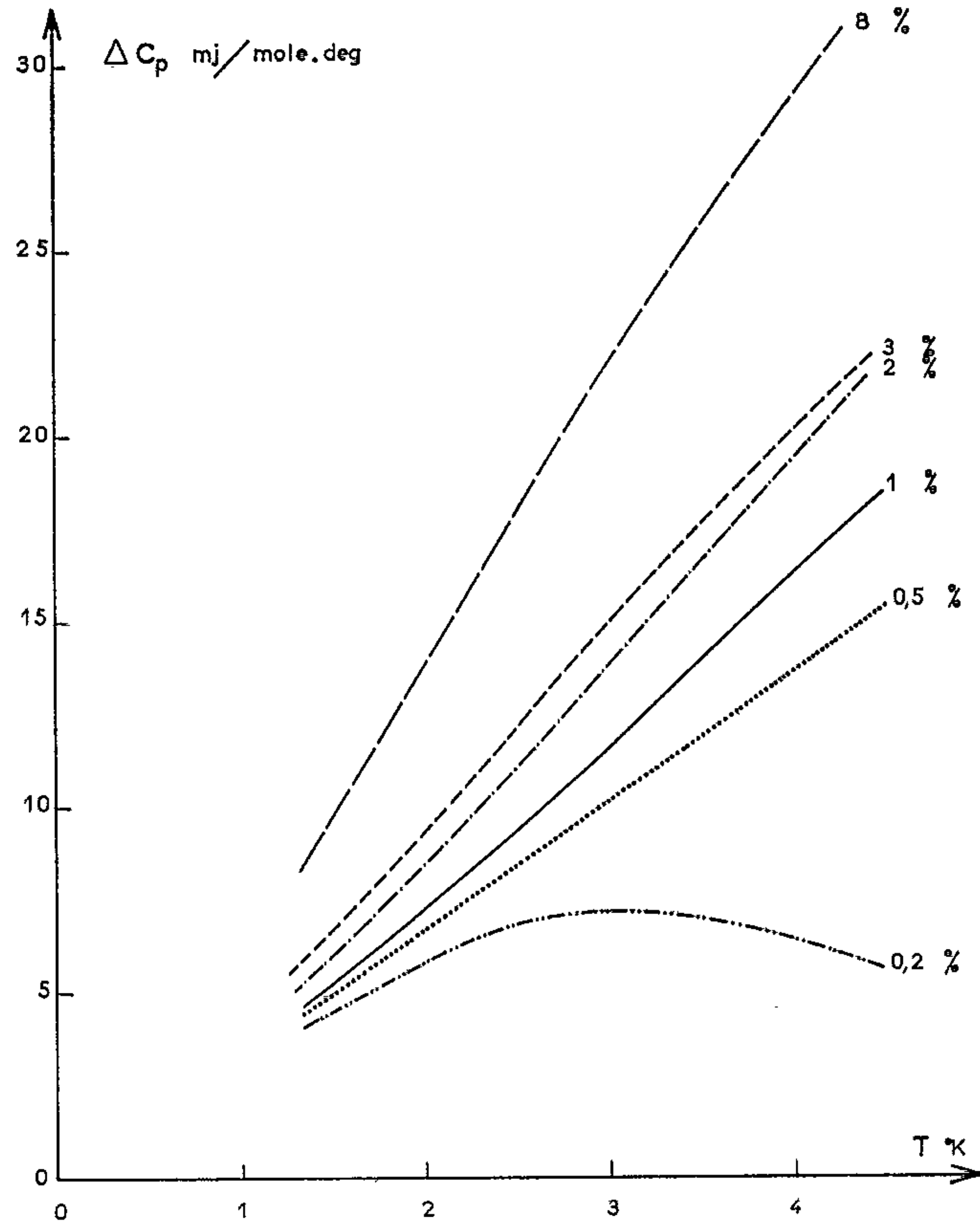

ΔCp mj/mole.deg
30
25
20
15
10
5
0
0
1
2
3
4
T °K
8 %
3 %
2 %
1 %
0,5 %
0,2 %

Fig. 2.

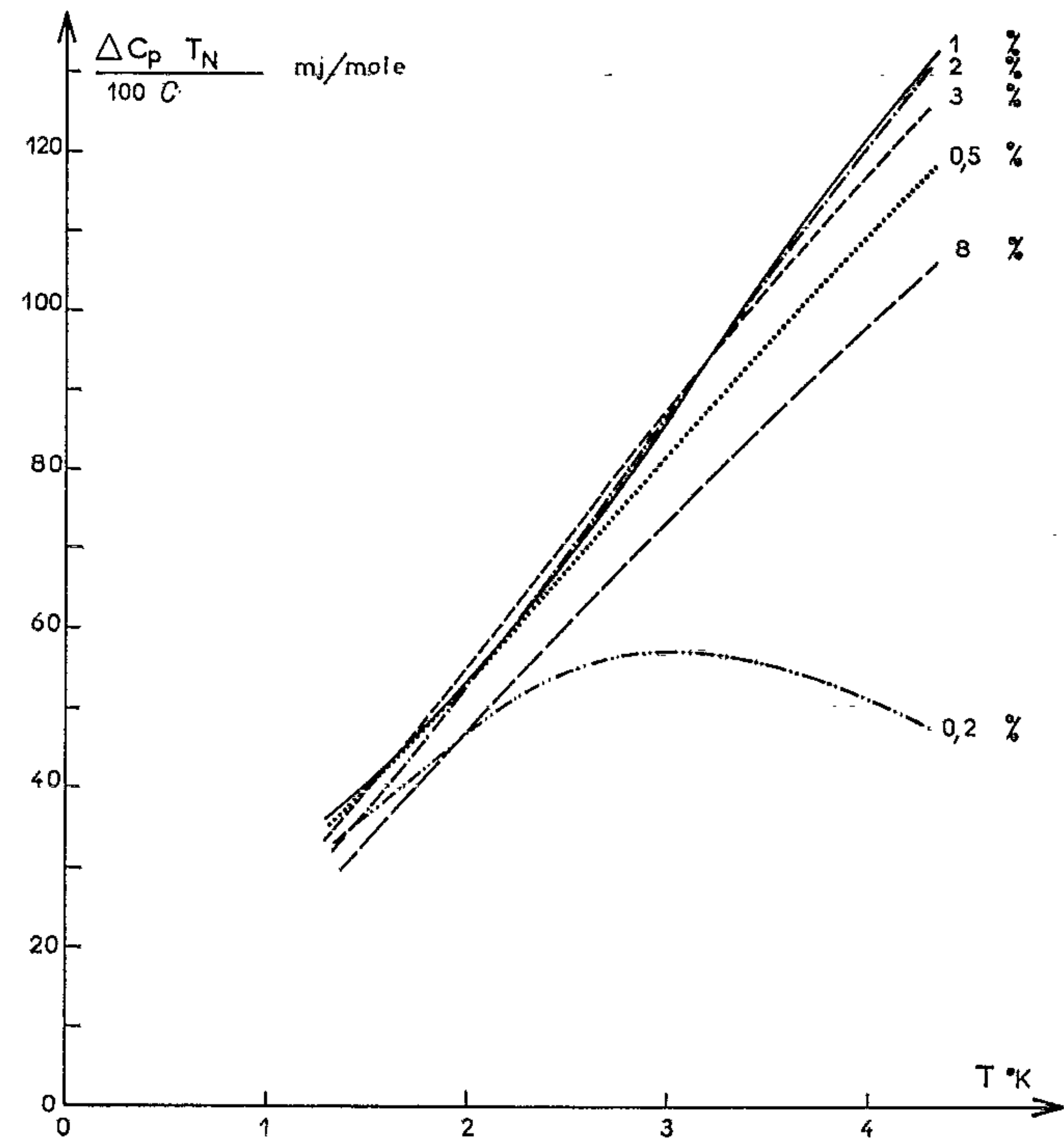

ΔCp TN / 100 C mj/mole
120
100
80
60
40
20
0
0
1
2
3
4
T °K
1 %
2 %
3 %
0,5 %
8 %
0,2 %

Fig. 3.

théories [(17), (18), (19)] basées sur une interaction magnétique du type Rudermann-Kittel oscillante et décroissante en r^{-3} qui prévoient ΔC_p linéaire en T, indépendant de c, et une température d'ordre T_N proportionnelle à c.

Le fait que α n'est pas exactement constant peut être *lié* au fait que T_N n'est pas rigoureusement proportionnel à la concentration : T_N varie moins rapidement aux concentrations élevées. Cette liaison est mise en évidence sur la figure 3 où nous avons porté $(C_p \times T_N)/(c \times 100)$ en fonction de T. On constate alors une superposition très satisfaisante. Les valeurs de T_N utilisées sont données ci-dessous. Elles ont été déduites d'une courbe utilisant les résultats de l'effet Mössbauer (4) et des mesures magnétiques [(5), (7)] :

$T_N = 1,6$°K (0,2 %) ; 4°K (0,5 %) ; 7,4°K (1 %) ;
12,5°K (2 %) ; 17,5°K (3 %) ; 27°K (8 %).

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) L. Weil, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1941.
(2) A. R. Kaufmann, S. T. Pan et J. R. Clark, *Rev. Mod. Phys.*, 17, 1945, p. 87.
(3) A. Blandin et J. Friedel, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 96.
(4) R. J. Borg, R. Booth et C. E. Violet, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 464.
(5) O. S. Lutes et J. L. Schmit, *Phys. Rev.*, 134, 3 A, 1964, p. A 676.
(6) R. Tournier et Y. Ishikawa, *Phys. Lett.*, 11, 1964, p. 280.
(7) O. Bethoux, Y. Ishikawa, J. Souletie, R. Tournier et L. Weil, IX *th International Conference on Low temperature Physics*, Columbus, 1964.
(8) W. E. Henry, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 468.
(9) J. Owen, M. E. Browne, V. Arp et A. F. Kip, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1952, p. 85.
(10) O. S. Lutes et J. L. Schmit, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 433.
(11) R. W. Schmitt et I. S. Jacobs, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 324.
(12) D. K. Mac Donald, W. B. Pearson et I. M. Templeton, *Proc. Roy. Soc.*, 266, 1962, p. 161.
(13) M. T. Beal, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 543.
(14) J. E. Zimmerman et F. E. Hoare, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 19.
(15) R. Tournier, J. J. Veyssie et L. Weil, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 672.
(16) Wadd, Technical Report 60-56, part II.
(17) A. Blandin, *Thèse*, 1961, série A, n° 3680, n° d'ordre 4532, Université de Paris.
(18) W. Marshall, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1519.
(19) M. W. Klein et R. Brout, *Phys. Rev.*, 132, n° 6, 1963, p. 2412.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur les rouilles formées dans les solutions salines, après passivation d'aciers inoxydables.* Note (*) de MM. **Eugène Herzog** et **Laszlo Bäcker**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après passivation par traitements chimiques, la dépolarisation des zones cathodiques est très lente.
Contrairement aux surfaces polies mécaniquement, les surfaces traitées chimiquement, et peu aérées, se recouvrent de rouille qui renferme très peu de chrome. La corrosion est sensiblement ralentie en présence de ces produits et états de surface.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié les variations de la composition chimique des produits de corrosion au cours de l'attaque d'aciers inoxydables dans une solution stagnante de chlorure de sodium. Dans la présente Note, nous avons repris ces expériences, mais en faisant préalablement subir aux échantillons des traitements de surface chimiques, notamment des traitements chimiques de passivation.

Le tableau I précise la composition des aciers inoxydables étudiés qui ont été traités de la manière suivante : après usinage, polissage et dégraissage à l'acétone, les échantillons ont été plongés d'abord à l'acide nitrique concentré (40°Bé) à la température ambiante pendant 5 mn, rincés à l'eau, ensuite traités dans une solution de $K_2Cr_2O_7$ à 3 % à la température d'ébullition de celle-ci pendant 30 mn. Sur les plaquettes fraîchement passivées, les mesures de potentiel d'électrode montrent un décalage notable du potentiel dans la solution de NaCl à 3 %, vers les valeurs positives : + 400 et + 370 mV sur les aciers nos 3 et 4, contre + 20 et + 15 mV (E_H) sans traitement de surface. La présence du soufre dans l'acier ne permet pas d'obtenir le même état passif, en particulier dans le cas de l'acier à 13 % de chrome (n° 2), dont le potentiel se stabilise après ce traitement à — 90 mV contre + 140 mV en l'absence de soufre.

TABLEAU I.

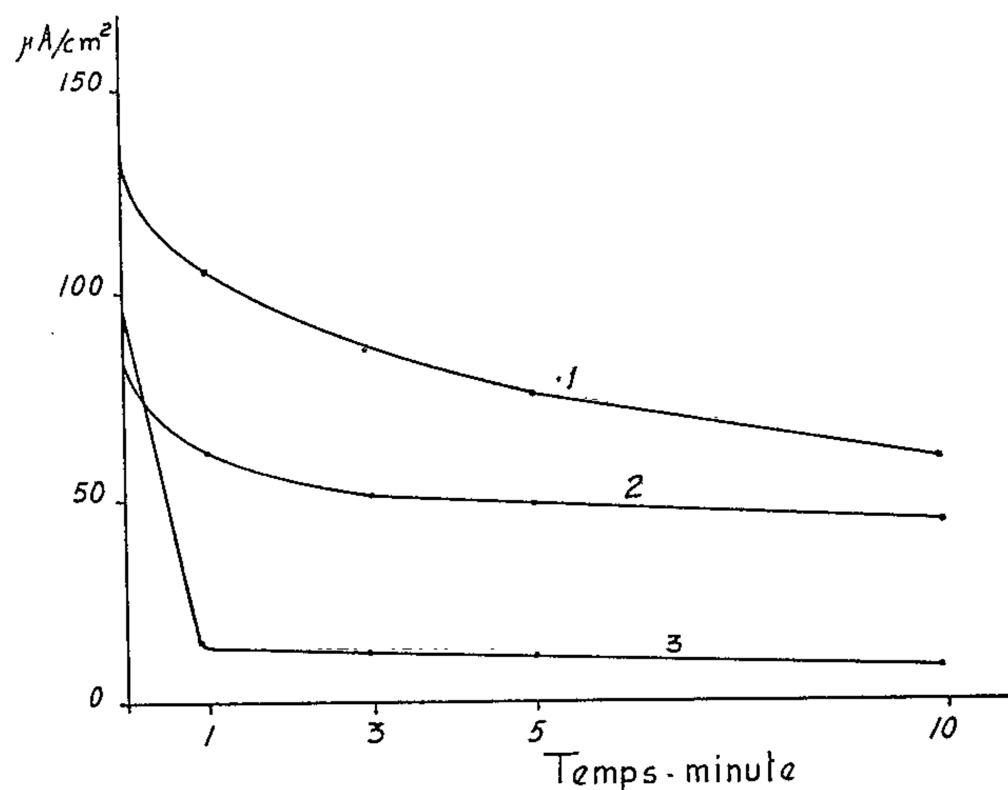
Composition chimique et traitements thermiques des aciers étudiés.

N°	C.	Mn.	Si.	P.	S.	Ni.	Cr.	Mo.	Traitements.
1.....	0,115	0,43	0,30	0,014	0,007	0,15	12,84	-	Normalisation 950°C
2.....	0,10	1,00	0,425	0,020	0,225	0,14	13,69	0,24	
3.....	0,05	1,12	0,27	0,016	0,006	10,20	18,11	-	Trempe eau 1150°C
4.....	0,075	1,26	0,47	0,022	0,244	9,70	16,62	-	

Tout d'abord nous avons constaté qu'à l'état de passivation chimique, la réaction cathodique ($H + O_2$) est très réduite. Ainsi, une pile constituée entre l'acier n° 3 poli et l'acier doux donne un débit de 1,4 mA/cm² (courbe 1) dans la solution non agitée de NaCl à 3 %, alors qu'après traitement à l'acide nitrique ce débit n'est plus que de 0,40 mA/cm² (courbe 2). L'efficacité du traitement de passivation est améliorée par le traitement

dans une solution bouillante de $K_2Cr_2O_7$ (courbe 3), le courant se trouve alors réduit à 0,10 mA/cm² (*fig.* 1), bien que la force électromotrice de ce couple soit de 0,6 V alors que celle des couples formés par les autres états cités n'est que de 0,43 à 0,45 V.

Une vérification de ce fait ressort encore des courbes de polarisation, effectuées de manière à faire intervenir les différences de la teneur en oxygène : les courants de corrosion déterminés par l'intersection des droites de Tafel (compartiment cathodique aéré — compartiment anodique désaéré) sont diminués presque de moitié dans le cas de l'acier n° 1 à l'état passivé par comparaison à l'état poli. Les pertes de poids effectives



Couples : Acier n° 3 (18 % Cr-10 % Ni); Acier doux dans une solution de NaCl à 3 %.
Influence de l'état de surface, F. É. M. à circuit ouvert :
État 1 : 0,430 V; état 2 : 0,450 V; état 3 : 0,600 V.
1, sans traitement de surface; 2, traité HNO_3, 40° Be; 3, traité HNO_3, 40° Be + $K_2Cr_2O_7$.

ont en effet, accusé des écarts du même ordre (0,281 g contre 0,603 g). Par ailleurs, les pentes des droites anodiques ne sont guère modifiées (40 contre 42°) ce qui montre bien que le phénomène dominant est la réaction cathodique.

Après un essai d'immersion de 300 jours dans une solution de NaCl à 3 % à la température ambiante, nous avons récupéré deux sortes de produits de corrosion, l'un détaché de la surface, au fond du récipient, l'autre adhérant à la surface. Dans les deux cas l'analyse aux rayons X a identifié la présence d'oxydes de fer hydratés $Fe_2O_3H_2O$ α et γ. Les analyses chimiques de ces produits ont mis en évidence que la rouille adhérant à un acier passivé ne renferme pas d'éléments d'alliage et elle est constituée essentiellement d'oxydes de fer hydratés non substitués. Contrairement aux surfaces d'aciers non traités, le chrome ne participe pas à la formation de cette rouille.

Pour l'acier n° 1 (à 13 % Cr, soit Cr/Fe = 0,149), le rapport Cr/Fe dans la rouille adhérente est de 0,006, non adhérente de 0,010 et pour l'acier n° 3 (à 18 % Cr et 8 % Ni, soit Cr/Fe = 0,259) respectivement de 0,025 à 0,030.

Quant au nickel et manganèse la rouille non adhérente en renferme dans les mêmes proportions que les alliages dont sont issus ces produits de corrosion. Par contre, comme dans le cas précédent des surfaces polies mécaniquement, on ne trouve que de faibles teneurs en nickel dans les rouilles adhérentes (Fe/Ni = 0,017 à 0,025 contre Fe/Ni = 0,14 dans les aciers).

En présence de soufre les teneurs en chrome sont plus élevées dans les rouilles adhérentes, Cr/Fe = 0,107 avec l'acier n° 2, 0,064 avec l'acier n° 4. Parallèlement, la diminution de la corrosion, obtenue par le traitement de passivation, n'est pas importante, en particulier avec l'acier n° 2 à 13 % Cr.

A la suite de ces constatations, nous proposons le mécanisme suivant. Au cours du traitement de surface, il se forme une couche riche en chrome sur le métal qui provoque la passivation plus ou moins complète de la surface, état décelé par les mesures électrochimiques. Au cours de la corrosion, cet état superficiel réduit d'une part la vitesse de corrosion, d'autre part limite très nettement la mise en solution du chrome. La dissolution du fer, du nickel et du manganèse serait donc préférentielle. Les ions de nickel et de manganèse ne tendent pas à précipiter à la surface où le pH est neutre ou légèrement acide (≤ 7), et la rouille qui adhère est constituée essentiellement d'oxydes de fer hydratés non substitués. Ces derniers sont apparemment moins actifs que les oxydes de fer substitués au chrome, à juger par la diminution de l'attaque.

L'enrichissement superficiel en chrome obtenu par les traitements de passivation a été d'ailleurs vérifié par la variation du rapport Cr/Fe des solutions, après attaque à l'acide nitrique à 15 %. Dans la liqueur d'attaque de l'acier n° 3 par exemple, ce rapport n'est que de 0,025 contre 0,257 dans l'acier même, ce qui démontre bien la mise en solution préférentielle du fer.

Ces résultats semblent confirmer qu'au cours du traitement de passivation, ainsi que pendant le processus de l'attaque, les différents éléments de l'alliage peuvent se comporter de manière différente et contribuer ainsi à la formation de différentes rouilles, dont les actions ne sont pas les mêmes au cours de la corrosion de ces aciers.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) E. Herzog et L. Bäcker, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4024.

(*Centre de Recherches des Aciéries de Pompey, M.-et-M.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la possibilité d'une polymérisation de l'isobutène par le tétrachlorure de titane sans intervention d'un cocatalyseur.* Note (*) de MM. **Hervé Cheradame** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est difficile d'apporter la preuve de l'intervention ou de la non-intervention d'un cocatalyseur dans les polymérisations cationiques. Dans le cas où il intervient, il faut réussir à l'éliminer, montrer que la réaction ne se produit pas en son absence, et qu'elle se produit lorsqu'on l'ajoute. Dans le cas où il n'intervient pas, il faut montrer que la polymérisation peut avoir lieu alors que le « cocatalyseur » est réellement absent du système. Or, les concentrations auxquelles il intervient sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} mole/l [(1), (2), (3)]. Le fait qu'il n'intervienne pas est donc pratiquement impossible à prouver directement, et l'on doit se contenter de preuves indirectes. Toutes ces difficultés expliquent pourquoi la nécessité d'un cocatalyseur fait toujours l'objet de controverses [(3), (4)].

Quelques travaux, réalisés dans des conditions de pureté élevée, avaient cependant abouti à la conclusion que la présence d'un cocatalyseur était indispensable dans plusieurs cas relatifs à l'isobutène et au styrolène, et la tendance générale [(2), (6)] est d'admettre qu'il en est de même dans tous les cas. En particulier, les travaux de Plesch et coll. [(1), (2)] ont amené ces auteurs à la conclusion que l'eau est un cocatalyseur indispensable dans le cas de la polymérisation de l'isobutène, en solution dans le chlorure de méthylène, par le tétrachlorure de titane. Si la température est supérieure à — 60°C, et si la concentration en eau est suffisamment faible, la polymérisation est en effet incomplète, la conversion étant d'autant plus grande que la température est plus basse, et devenant totale pour les températures inférieures à — 60°C. Si l'on rajoute de l'eau à un système dans lequel la conversion est incomplète, la polymérisation reprend. Ces résultats sont interprétés [(1), (2)] de la manière suivante : L'eau est un cocatalyseur, la polymérisation ne se produit qu'en sa présence, et le solvant n'est pas un cocatalyseur de la réaction. Les conversions partielles seraient dues à l'existence d'une réaction de terminaison du type



(1) $$—M^{+}TiCl_4OH^{-} \rightarrow —M—OH + TiCl_4.$$

Une telle réaction conduit donc à une consommation de l'eau présente dans le système et peut être utilisée à cette fin : si l'on ajoute ensuite un second monomère comme le styrolène, on peut avoir une conversion partielle alors que la conversion est toujours totale pour ce monomère si l'on n'a pas effectué au préalable une polymérisation de l'isobutène (5).

Nous avons utilisé une réaction de ce type dans nos études sur le phénomène de cocatalyse dans les polymérisations de l'α-méthylstyrolène

et de l'indène ([7]) et ceci nous a conduit à étudier aussi le problème de l'homopolymérisation de l'isobutène.

Nos premiers résultats, analogues à ceux de Plesch en ce qui concerne les conversions partielles, ont semblé confirmer sa théorie. Cependant, des expériences ultérieures nous amènent maintenant à penser qu'elle doit être en partie reconsidérée.

Méthode expérimentale. — Les polymérisations ont été réalisées dans des appareils et selon un processus analogues à ceux décrits par Plesch ([8]). Nous avons cependant essayé d'améliorer le mode opératoire dans le but d'éliminer au maximum les traces d'eau. Toutes les opérations de purification des réactifs, leur transfert et les polymérisations, ont été réalisés dans des récipients entièrement soudés, exempts de rodages et de robinets, dégazés par chauffage sous un vide inférieur à 10^{-5} mm de mercure. Le transfert des réactifs est réalisé par l'intermédiaire de joints fragiles cassés par des systèmes magnétiques. L'élévation de température au cours de la polymérisation est enregistrée à l'aide d'une sonde en platine reliée à un enregistreur à réponse rapide ([8]), ce qui permet d'évaluer l'importance des polymérisations rapides avant l'isolement des polymères.

Le monomère et le solvant sont séchés plusieurs jours sur hydrure de calcium, puis sur deux films de sodium. Ils sont ensuite conservés à l'obscurité à basse température. Le tétrachlorure de titane est purifié tout d'abord par reflux sur cuivre pendant 24 h. Après distillation, il est séché, en solution dans le chlorure de méthylène (ou dans l'hexane), sur deux films de sodium maintenus à environ — 20°. Les ampoules d'initiateur sont conservées à l'obscurité à — 30° jusqu'à l'utilisation. Le récipient de réaction, comprenant deux compartiments, est rincé sous vide avant la polymérisation par du solvant sec qui est ensuite éliminé. Le monomère est ensuite introduit par distillation, ainsi que le solvant, qui est passé sur un nouveau film de sodium juste avant la polymérisation (afin d'éliminer l'acide chlorhydrique éventuellement formé par photolyse du chlorure de méthylène). Le mélange agité magnétiquement est amené à la température de polymérisation et l'ampoule de catalyseur est cassée par un système magnétique.

Deux échantillons d'isobutène ont été utilisés : monomère A, « pure grade » de Phillips, contenant au minimum 99 % d'isobutène, avec lequel ont été effectuées la plupart des expériences; monomère B : « research grade » de Phillips, contenant 99,84 % d'isobutène.

Les concentrations en monomère (0,7 à 1 mole/l) et en initiateur (0,005 à 0,02 mole/l) sont plus élevées que celles utilisées par Plesch. Nous sommes cependant parvenus à obtenir des conversions partielles, même à — 72°, avec l'isobutène A, alors que Plesch observe à cette température une polymérisation totale. Cette différence peut être due, soit à la présence de quantités de butènes plus importantes dans notre monomère A,

soit à une concentration limite en eau inférieure dans notre cas, soit aux deux causes simultanées.

Résultats expérimentaux. — Nous avons constaté que la pureté de l'isobutène utilisé modifie considérablement le taux de conversion et la masse moléculaire, qui sont tous deux beaucoup plus élevés dans le cas du monomère B, contenant moins de butènes. On peut envisager que les réactions de terminaison [qui peuvent être analogues à l'équation (1)] se produisent d'une façon prépondérante sur les carbocations portés par un motif terminal butène.

D'autre part, après conversion partielle, nous avons procédé à la distillation des produits volatils dans une deuxième partie de l'appareil. Nous avons toujours observé une polymérisation presque totale dans cette deuxième partie, avec formation d'un polymère de plus haut poids moléculaire que dans la polymérisation initiale. Par exemple, pour une polymérisation réalisée à -72° avec 0,74 mole/l d'isobutène et 0,01 mole/l de tétrachlorure de titane, la masse moléculaire M_v du premier polymère est de 50 000, celle du polymère formé dans le deuxième compartiment, maintenu à -78°, de 270 000 [M_v est obtenu d'après la relation $[\eta] = 2,6.10^{-4} M^{0,64}$ (⁹)].

Ceci est attribué par nous à la diminution considérable de la concentration des butènes, consommés lors de la première réaction, et au peu d'importance (ou même à l'absence) des réactions de terminaison cinétique dans le deuxième compartiment.

La polymérisation qui se produit dans le deuxième compartiment peut difficilement être attribuée à l'effet cocatalytique de l'eau.

Remarquons tout d'abord que la quantité d'eau éventuellement présente sur les parois du deuxième compartiment est certainement inférieure (étant données nos conditions expérimentales) à celle présente dans le premier compartiment. Et nous avons d'autre part observé que si l'on fait passer une partie de la solution du premier compartiment dans le deuxième, sous forme liquide (et en la maintenant à basse température) *on n'observe pas de polymérisation dans ce deuxième compartiment*, contrairement à ce qui se passe lorsque les réactifs passent d'un compartiment à l'autre sous forme gazeuse.

Nous avons alors pensé que la polymérisation pourrait être liée dans ce dernier cas à la présence de $TiCl_4$ libre en phase vapeur, ce qui permettrait l'amorçage. Mais lorsqu'on casse une deuxième ampoule de catalyseur dans le premier compartiment (après la première polymérisation) on ne constate aucune nouvelle polymérisation rapide (ce qui indique d'ailleurs que la quantité d'eau jouant un rôle cocatalytique est négligeable *à l'intérieur* des ampoules de catalyseur).

On pouvait enfin imaginer un effet cocatalytique du solvant, ainsi que cela a été tout récemment suggéré par Plesch dans le cas de la polymérisation par le chlorure d'aluminium de l'isobutène en solution dans le

chlorure de méthylène ([10]). C'est peu probable, car la polymérisation de l'isobutène en absence de solvant donne des résultats analogues. A — 72°C, avec $0,6.10^{-2}$ mole/l de $TiCl_4$, la conversion est partielle (8 %) avec l'isobutène à 99 %. Mais si l'on distille les produits volatils dans un deuxième compartiment, la polymérisation se produit presque complètement (conversion totale : 88 % du monomère initial).

Conclusions. — Ces résultats ne permettent pas d'exclure absolument un rôle cocatalytique de l'eau dans la polymérisation du deuxième compartiment, à condition d'admettre l'effet inhibiteur de certains produits de la réaction (groupements terminaux du polymère par exemple). On peut envisager que les faibles traces d'eau présentes dans le deuxième compartiment suffisent, lorsque la concentration en butènes devient très faible et que les inhibiteurs sont absents, pour avoir la conversion totale. Il faudrait aussi admettre que les réactions de terminaison sont alors très peu importantes, car la concentration en cocatalyseur éventuel est extrêmement faible. Dans l'hypothèse d'une action cocatalytique nécessaire de l'eau, il est cependant difficile d'expliquer les post polymérisations observées dans le cas de mélanges d'isobutène avec l'indène ou l'-αméthylstyrolène ([7]). Et dans le cas de l'isobutène seul, nous avons constaté que dans un système résultant d'une polymérisation partielle, à — 78°, conservé pendant 12 h sans postpolymérisation appréciable, la polymérisation reprenait brusquement lorsqu'on abaissait à nouveau la température.

Il serait donc à notre avis plus simple d'admettre que l'eau n'est pas un cocatalyseur dans la seconde polymérisation, ce qui est en accord avec les rendements quantitatifs et les masses moléculaires plus élevées. Comme le solvant n'est pas un cocatalyseur nécessaire, il faudrait envisager un amorçage direct, peut-être lié à une autoionisation de $TiCl_4$ ([11]).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) R. H. Biddulph, P. H. Plesch et P. P. Rutherford, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Wiesbaden, 1959, Com. III-A-10.
([2]) P. H. Plesch, *The chemistry of cationic polymerization*, Pergamon Press, 1963 (en particulier, chap. IV).
([3]) W. R. Longworth, P. H. Plesch et P. P. Rutherford, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 127, 1959, p. 97.
([4]) A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev et E. B. Lyudvig, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 127, 1959, p. 100.
([5]) W. R. Longworth et P. H. Plesch, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Wiesbaden, 1959, Com. III-A-11.
([6]) D. C. Pepper, *Cationic polymerization*, dans *Friedel Crafts and Related Reactions*, II, 2e partie, Interscience 1964.
([7]) H. Cheradame et P. Sigwalt (à paraître).
([8]) R. H. Biddulph et P. H. Plesch, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1482.
([9]) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 372.
([10]) J. H. Beard, P. H. Plesch et P. P. Rutherford, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2566.
([11]) W. R. Longworth et P. H. Plesch, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1887.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Dichroïsme circulaire optique de la sérumalbumine humaine, en relation avec la dénaturation par l'urée et la rupture des ponts* S-S. Note (*) de MM. **Maurice Legrand** et **Roger Viennet**, présentée par M. Léon Velluz.

Le dichroïsme circulaire déterminé entre 200 et 250 mμ permet de doser approximativement le taux d'hélicité lors de la dénaturation par l'urée. En présence de laurylsulfate, la réduction des ponts S-S ne modifie pas le taux d'hélicité. En revanche, elle intensifie l'action dénaturante de l'urée.

L'albumine du sérum humain (ASH), native, présente un dichroïsme circulaire complexe dont nous distinguerons deux régions, l'une s'étendant de 250 à 300 mμ et l'autre allant de 250 à 185 mμ (*fig.* A), limite d'utilisation de l'appareil dont la réalisation vient d'être effectuée dans notre laboratoire par Grosjean et Tari [1], à la suite d'un ensemble d'études publiées depuis 1961 [1].

La première région est en relation avec la présence dans la molécule d'ASH des acides aminés suivants : cystine (11 %), tyrosine (4,7 %), phénylalanine (7,8 %) et tryptophane (0,2 %). Nous avons montré, en effet, que ces acides aminés présentent du dichroïsme circulaire dans cette région [2]. Toutefois, si le signe est correct, l'amplitude observée est plus forte que celle prévisible d'après les proportions relatives indiquées. Mais le fait peut être attribué sans trop d'arbitraire à la différence d'entourage des chromophores disulfure, phénol, phényle et indole, dans la protéine et dans les acides aminés témoins.

Le dichroïsme circulaire situé dans la deuxième région ressemble de très près à celui de l'acide poly-L-glutamique, mesuré en milieu acide, condition qui favorise la conformation hélice α (*fig.* A) [3].

1. Lorsque l'ASH en solution aqueuse à pH 6,9 est traitée par des doses croissantes d'urée, son dichroïsme circulaire se modifie considérablement dans les deux régions (*fig.* B : la région 185-250 mμ est tronquée à 200 mμ à cause de l'absorption supplémentaire due à l'urée). La courbe obtenue dans l'ultraviolet lointain est, pour une concentration en urée 9 M dont l'action a été complétée par un léger chauffage, très semblable à celle de l'acide polyglutamique en milieu alcalin. D'après Holzwarth et coll. [3], ce polypeptide existe alors sous forme désordonnée.

Il est donc logique d'attribuer la courbe en S de la figure A au contenu de la protéine en hélice α et celle de la figure B, correspondant à la dénaturation la plus complète, à la forme désordonnée. Par voie de conséquence, c'est dire que la dénaturation par l'urée a pour effet, entre autres, de détruire les hélices α. Callaghan et Martin [4] sont arrivés à la même conclusion par application de la loi de dispersion de Moffitt [5] à la courbe du pouvoir rotatoire dans le proche ultraviolet. En supposant

que l'acide polyglutamique fournisse une référence valable pour 100 % d'hélice dans l'albumine humaine, on trouve les valeurs indiquées dans le tableau suivant assez voisines de celles calculées par dispersion rotatoire. En conclusion, la complication apparente qui consiste à appliquer en dispersion rotatoire la loi de Moffitt, alors que pour les protéines la loi de Drude à un terme suffit pour interpréter les résultats, trouve ici son entière justification.

Concentration en urée (M).....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Taux d'hélicité (%)...........	64	63	62	60	59	55	47	23	5

Le phénomène de dénaturation par l'urée est réversible, tout au moins en se basant sur le seul critère des taux d'hélicité. En effet, en abaissant la concentration en urée de 9 à 4 M par ultrafiltration, on obtient sensiblement le même dichroïsme, entre 200 et 300 mμ, que pour une solution de protéine native avec toutefois une diminution globale des amplitudes de 20 % environ. Cette chute peut être simplement due à des pertes mécaniques lors de l'ultrafiltration. C'est ce que laisse supposer un essai témoin effectué avec une albumine non dénaturée, qui conduit à une courbe exactement superposable. Toutefois l'accord peut être fortuit, et rien ne prouve que les 20 % perdus dans l'essai à l'urée ne soient pas constitués par de l'ASH irréversiblement dénaturée et devenue insoluble dans les conditions de l'ultrafiltration. Quoi qu'il en soit, il est permis d'affirmer qu'au moins les quatre cinquième de la protéine ont retrouvé leur taux primitif d'hélicité.

2. L'albumine du sérum humain contient une proportion non négligeable de restes cystinyles susceptibles d'établir des ponts le long de la chaîne polypeptide et de modifier ainsi la faculté de celle-ci à adopter l'arrangement en hélice. Ce rôle structural a été étudié par divers auteurs [(6), (7), (8)] mettant à profit la facilité d'oxydation ou de réduction de la liaison S-S. Les modifications ainsi provoquées ont été mises en évidence principalement par l'étude de l'activité optique. Les conclusions divergent suivant les auteurs. Pour les uns (6), la rupture des liaisons S-S favorise la structure hélice. Pour les autres [(7), (8)], les variations d'activité optique doivent être attribuées exclusivement à la transformation cystine-cystéine ou dérivés de la cystéine pour lesquels le pouvoir rotatoire est très différent.

Le dichroïsme circulaire permettant d'observer à la fois la contribution de la forme hélice et celle de la liaison S-S, il était tout indiqué de l'appliquer à l'examen de ce problème. Nous avons choisi la méthode de réduction de Würz et Haurowitz (8). En fait, dans la protéine native, les groupes S-S sont en grande partie masqués (6) et résistent au thioglycol (*fig.* C). Pour rendre l'attaque possible, il est nécessaire de dénaturer, par exemple, à l'aide d'urée ou d'un détergent comme le laurylsulfate de sodium. Ce dernier provoque un gonflement de la protéine

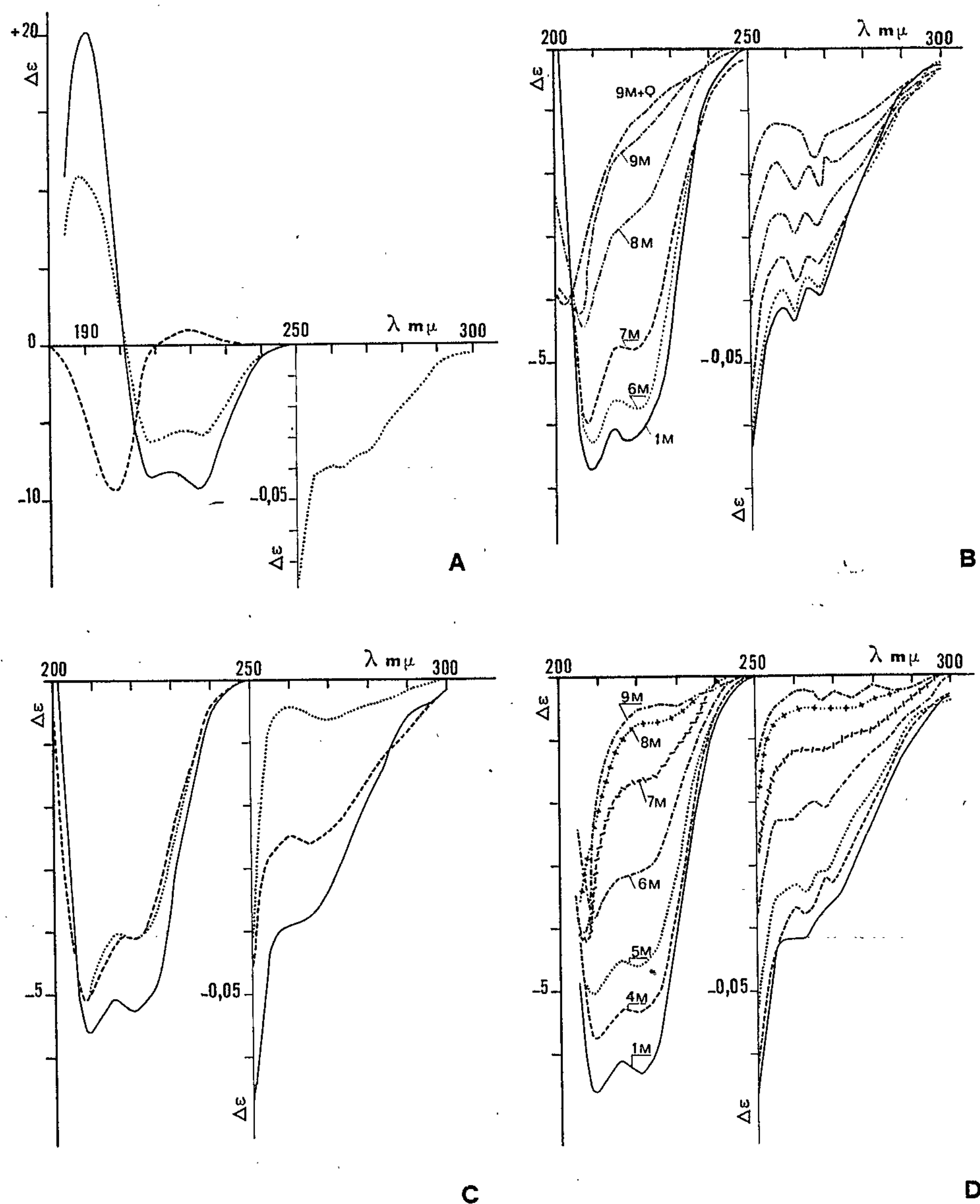


Fig. A.

——— Acide poly-L-glutamique en milieu acide;
------- Acide poly-L-glutamique en milieu alcalin;
············ Albumine du sérum humain (ASH).

Fig. B. — Dénaturation de l'ASH par l'urée (concentrations indiquées sur la courbe). Q indique l'action supplémentaire d'un chauffage à 75°C.

Fig. C.

——— ASH en solution aqueuse en présence de thioglycol;
------- ASH en présence de laurylsulfate;
············ Action du thioglycol sur ASH + laurylsulfate.

Fig. D. — Action du thioglycol sur l'ASH en présence d'urée dont les concentrations sont indiquées sur la courbe.

comme l'ont montré des mesures de viscosité ([6]), mais il change peu sa teneur en hélice α [([9]) et *fig.* D]. En particulier, le rapport des amplitudes, entre les sommets à 265 et 220 mμ, reste à peu de chose près le même. Cependant, l'accessibilité à l'agent réducteur est mise en évidence d'une manière indiscutable par la diminution importante du sommet à 265 mμ lors de l'addition de thioglycol. En revanche, dans la région 200-250 mμ, le dichroïsme reste inchangé. Ainsi, en présence de laurylsulfate, la rupture des liaisons S-S ne modifie pas le contenu en hélice α. L'incrément positif observé en pouvoir rotatoire doit donc être attribué à la disparition du maximum dichroïque vers 265 mμ. Cette conclusion est en accord avec les résultats de Würz et Haurowitz.

En utilisant l'urée comme dénaturant, les résultats sont plus complexes, mais le fait marquant est que l'action dénaturante de l'urée, à concentration égale, est beaucoup plus profonde en présence de thioglycol (comparer D et B). Ceci signifie que la rupture des ponts S-S ou bien diminue le taux d'hélice indépendamment de la dénaturation par l'urée, ou bien, sans modifier ce taux, qu'elle intensifie l'action de l'urée. Il n'est pas possible, avec les résultats dont nous disposons, de choisir entre les deux hypothèses mais il faut admettre que l'une et l'autre suggèrent un effet bénéfique des ponts S-S sur la structure secondaire. Elles se trouvent ainsi à l'opposé des interprétations de différents auteurs [([6]), ([10])].

D'autres travaux seront nécessaires pour approfondir le rôle des groupes cystinyles dans les protéines. Le dichroïsme circulaire dans l'ultraviolet lointain, qui permet de saisir avec une bonne spécificité les contributions de certaines structures particulières aux chaînes polypeptidiques, semble devoir être un moyen de choix pour poursuivre ces études.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) M. Grosjean et M. Tari, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2034; *cf.* L. Velluz et M. Legrand *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.
([2]) M. Legrand et R. Viennet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).
([3]) G. Holzwarth, W. B. Gratzer et P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3194.
([4]) P. Callaghan et N. H. Martin, *Biochem. J.*, 83, 1962, p. 144.
([5]) W. Moffitt et J. T. Yang, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 42, 1956, p. 596.
([6]) G. Markus et F. Karush, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 134.
([7]) J. E. Turner, R. T. Bottle et F. Haurowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4117.
([8]) H. Würz et F. Haurowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 280.
([9]) B. Jirgensons, *Makromol. Chem.*, 56, 1962, p. 138.
([10]) H. K. Frensdorff, M. T. Watson et W. Kauzmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5167.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un équilibre monomère-dimère dans les solutions aqueuses de ferroaquopentacyanure [aquopenta cyanoferrate* (II)]. Note (*) de M. **Guy Emschwiller**, présentée par M. Georges Champetier.

Les ferroaquopentacyanures existent sous deux formes, une forme monomère et une forme polymère, susceptibles de coexister en équilibre dans les solutions aqueuses. De l'étude de cet équilibre, comme aussi de déterminations polarographiques, il résulte que le polymère doit être considéré comme un dimère.

Les particularités présentés par les solutions aqueuses des aquopentacyanoferrates (ferroaquopentacyanures et ferriaquopentacyanures), en particulier l'allure inusuelle des variations des potentiels d'oxydoréduction, conduisirent à y admettre l'existence d'associations plurimoléculaires. Ainsi Davidson émit l'hypothèse d'une combinaison entre 3 mol de ferroaquopentacyanure et 2 mol de ferriaquopentacyanure ([1]). Michaelis et Smythe, après avoir pensé que les ferroaquopentacyanures et les ferriaquopentacyanures existeraient en solution sous forme bimoléculaire ([2]), revinrent sur cette interprétation pour suggérer l'existence d'associations quadrimoléculaires dont la cohésion serait assurée par des liaisons hydrogène ([3]).

Cependant, l'étude cinétique de la réaction du nitrosobenzène sur les solutions de ferroaquopentacyanure de sodium permet d'y reconnaître la présence de deux types de constituants, comme aussi de les doser ([4]). Les relations entre les deux constituants sont celles de monomère à polymère, ainsi qu'en témoigne le fait que l'un est susceptible de dialyser, et l'autre pas, à travers une membrane de cellophane disposée entre la solution aqueuse de ferroaquopentacyanure et de la méthyléthylcétone ([5]). Le ferroaquopentacyanure de sodium, obtenu conformément à la méthode de Hofmann ([6]), a renfermé, suivant nos préparations, de 20 à 30 % de monomère, sans que les analyses permettent de révéler une variation de la composition avec la teneur respective en chacune des deux formes ([7]).

Le mieux, pour séparer les deux constituants, est de faire appel à la technique de la chromatographie sur colonne, en utilisant comme phase stationnaire le produit dénommé « Sephadex », décrit par Porath et Flodin ([8]). Cette substance permet la séparation de constituants de degrés de polymérisation différents, les temps de passage étant d'autant plus grands que les masses moléculaires sont plus petites. C'est la qualité de désignation « Sephadex G-medium » (de la firme Pharmacia, à Uppsala, Suède) qui donne ici les meilleurs résultats. La méthode colorimétrique au nitrosobenzène permet de suivre l'efficacité du fractionnement. Si les séparations ne sont pas absolument totales, les fractions de tête n'en sont pas moins très enrichies en polymère — jusqu'à des teneurs

atteignant 95 % — et les fractions de queue en monomère — jusqu'à des teneurs dépassant 90 % [9].

Quant à la valeur du degré de polymérisation, il est permis de considérer qu'il est égal à 2. Cette conclusion, suggérée par le comportement polarographique du polymère, apparaît la mieux compatible avec les résultats de l'étude des équilibres qui sont susceptibles d'être établis entre monomère et polymère.

Études polarographiques [9]. — Les solutions de ferroaquopentacyanure ne donnent pas de vague avec l'électrode à goutte de mercure, tout au moins quand on opère sur un produit pur; il faut donc s'adresser à l'électrode à fil de platine, déjà employée par Glasstone et Reynolds pour les solutions de ferrocyanure de potassium [10].

Les solutions de ferroaquopentacyanure présentent un comportement polarographique particulier qui les différencie, non seulement des ferrocyanures, mais aussi d'autres complexes ferropentacyanés. En effet, au lieu d'une vague, on en observe deux. Les variations des polarogrammes avec les teneurs respectives en chacune des deux formes sont instructives; les solutions enrichies en polymère donnent deux vagues d'importance comparable, tandis que, avec les solutions les plus enrichies en monomère, on n'observe pratiquement plus qu'une vague. Mais la délimitation entre les deux vagues peut être plus ou moins nette; quand la teneur en polymère devient suffisamment importante, elles cessent d'être séparées par un point d'inflexion ou un palier et la courbe enregistrée présente une bosse avec un maximum suivi d'un minimum. Cette difficulté, de nature à gêner les interprétations, est levée si l'on a recours à l'électrode tournante à disque de platine; les deux vagues sont alors séparées par un point d'inflexion et nettement délimitées.

Le résultat essentiel est que les solutions très enrichies en monomère ne présentent qu'une vague, comme les solutions de ferrocyanure ou d'autres ferroaquopentacyanures; le potentiel de demi-vague est de l'ordre de 0,11 V par rapport à l'électrode au calomel à solution de chlorure de potassium saturée, sans correction des potentiels de jonction liquide, quand on opère à la température de 0°C, en milieu tamponné au pH 10. Les solutions très enrichies en polymère présentent deux vagues de hauteurs égales, dont les potentiels de demi-vague sont égaux à 0,01 et 0,28 V environ dans les mêmes conditions.

L'existence de deux vagues de mêmes hauteurs conduit à penser qu'elles sont dues à deux étapes successives équivalentes d'oxydoréduction, ce qui s'interprète au mieux en admettant qu'on a affaire à un dimère. L'existence d'un trimère est incompatible avec la forme du polarogramme; par contre, celle d'un tétramère ne peut être considérée comme absolument exclue, mais il faudrait admettre alors qu'une seule des trois étapes intermédiaires d'oxydoréduction attendues, la seconde, se manifeste sur le polarogramme.

Études d'équilibre [11]. — Il a été signalé déjà que les solutions étendues de ferroaquopentacyanure sont le siège d'un dépolymérisation [4]. L'étude de cette dépolymérisation est contrariée, à la température ordinaire, par des réactions de décomposition qui s'y superposent. Il est cependant possible de suivre la cinétique de la dépolymérisation pendant plusieurs heures, en l'absence de toute décomposition, à la condition de ne guère dépasser la température de 10°C.

Tandis qu'il y a dépolymérisation spontanée quand les solutions sont étendues, il se produit, par contre, une polymérisation si les solutions sont suffisamment concentrées. Du fait de l'existence de ces deux réactions inverses, on peut aboutir à des équilibres entre monomère et polymère. Ces équilibres sont rapidement atteints, en l'absence de toute réaction de décomposition, si les concentrations sont suffisamment grandes et la température convenablement choisie.

L'application de la loi d'action de masse peut permettre de fixer la valeur p de degré de polymérisation. Soit, en effet, c la concentration globale, comptée en monomère, et x la concentration du monomère à l'équilibre; la concentration du polymère est égale à $(c-x)/p$ et la constante d'équilibre K, rapportée aux concentrations, a pour expression :

$$K = p\,\frac{x^p}{c-x}.$$

Les résultats qui sont rapportés dans le tableau suivant sont relatifs à des expériences effectuées, à la température de 10°C, sur des solutions tamponnées au pH 10; on y indique les valeurs expérimentales de c et de x, les pourcentages en monomère à l'équilibre, ainsi que les valeurs calculées pour K selon qu'on pose p égal à 2 ou à 4.

c en molarité.	x en molarité.	Teneur en monomère (%).	Valeurs calculées pour K.	
			$p=2$.	$p=4$.
$8{,}22.10^{-1}$	$0{,}84.10^{-1}$	10,2	$1{,}75.10^{-2}$	250.10^{-6}
4,63 »	0,49 »	10,6	1,15 »	55,6 »
1,53 »	0,27 »	17,6	0,95 »	13,9 »
$9{,}00.10^{-2}$	$2{,}03.10^{-2}$	22,5	1,18 »	9,7 »
4,50 »	1,36 »	31,2	1,17 »	4,3 »

On calcule donc pour K des valeurs approximativement constantes si l'on pose p égal à 2, tandis qu'il n'en est pas de même si l'on pose p égal à 4. Il est vrai qu'on ne peut espérer trouver de constance pour K que dans la mesure où la solution se comporte de façon idéale ou, s'il n'en est pas ainsi, où les forces ioniques sont maintenues sensiblement constantes; ainsi l'augmentation systématique des valeurs calculées pour K, quand on pose p égal à 4, pourrait être liée à la croissance même de la force ionique avec la concentration. Aussi bien, des expériences ont-elles été reprises en augmentant les forces ioniques par addition de chlorure

ou de nitrate de sodium en excès, mais on observe alors, bien au contraire, une diminution des valeurs calculées pour K, sans qu'elles s'accordent d'ailleurs mieux avec la valeur de *p* égale à 4. En conséquence, il semble légitime de conclure que les études d'équilibre conduisent à ne retenir pour *p* que la valeur 2.

Au total, monomère et dimère sont susceptibles de coexister en équilibre dans les solutions de ferroaquopentacyanure de sodium; l'équilibre est déplacé en faveur du monomère par augmentation de la dilution, en faveur du dimère par élévation de la concentration. De déterminations effectuées à la température de 5°C, il résulte que l'équilibre est quelque peu déplacé en faveur du polymère par abaissement de la température, de telle sorte que la réaction de dimérisation apparaît comme légèrement exothermique. Il est vraisemblable que les deux ions monomères sont liés dans le dimère par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, conformément à la suggestion de Michaelis et Smythe (3).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) D. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2622.
(2) L. Michaelis et C. V. Smythe, *J. Biol. Chem.*, 94, 1931, p. 329.
(3) L. Michaelis et C. V. Smythe, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, série chim., 22, 1938, p. 347.
(4) G. Emschwiller, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 341.
(5) G. Emschwiller, Mme C. Cohn et Mlle J. Legros, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1213.
(6) K. A. Hofmann, *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.
(7) G. Emschwiller, *Proceedings*, Abstracts, 7. *International Conference on Coordination Chemistry*, Stockholm-Uppsala, 1962, p. 244.
(8) J. Porath et P. Flodin, *Nature*, 183, 1959, p. 1657.
(9) *Cf.* G. Emschwiller, L. Viet et Mme C. Friedrich, *Proceedings*, 8. *International Conference on Coordination Chemistry*, Vienne, Springer Verlag, 1964, p. 279.
(10) S. Glasstone et G. D. Reynolds, *Trans. Faraday Soc.*, 29, 1933, p. 399.
(11) Avec la collaboration technique de Mme C. Friedrich.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Cinétique de réaction de la vapeur d'eau sur le monocarbure d'uranium à haute température.* Note (*) de MM. **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

La réaction de la vapeur d'eau sur le monocarbure d'uranium massif entre 1000 et 1200°C et sous une pression de 23,5 mm de mercure, conduit à l'apparition d'un produit formé de différentes couches. Une couche externe de dioxyde UO_2 s'édifie selon un mode linéaire, une couche sous-jacente constituée d'un mélange de dioxyde UO_2 et de carbone semble croître selon une loi parabolique. Le dioxyde est sensiblement stœchiométrique dans les deux cas. Les énergies d'activation correspondantes sont respectivement de 8 et de 55 kcal.mole^{-1}.

Le comportement du monocarbure d'uranium en présence d'eau a surtout été examiné à température ordinaire et le plus souvent à des fins analytiques ([1]). Les études à plus hautes températures semblent peu nombreuses. On a cependant signalé ([2]), entre 50 et 300°C, un changement de loi cinétique qui, de linéaire, deviendrait parabolique. Mais à 600°C la réaction paraît encore trop lente pour être appliquée à la régénération des combustibles nucléaires (Murbach) ([3]).

Pour diminuer la durée de chaque expérience et par là les risques d'erreur, notre étude a donc été conduite à température beaucoup plus élevée (supérieure à 1000°C). Elle utilise un échantillon élaboré par fusion à l'arc et d'une composition correspondante à la formule $UC_{1,05}$. Cet échantillon, taillé en parallélépipèdes, est soumis à l'action d'un courant d'argon saturé de vapeur d'eau par barbotage dans une enceinte maintenue à température constante. L'appareillage est conçu de telle façon qu'il n'y ait pas condensation avant l'arrivée du mélange sur l'échantillon. La pression de vapeur d'eau a été fixée à 23,5 mm de mercure, pour des températures allant de 1000 à 1200°C.

La réaction a d'abord été suivie par thermogravimétrie ([4]), mais l'allure générale des courbes obtenues indique par sa complexité (présence d'un maximum) l'intervention de diverses réactions.

Par contre, une étude micrographique des échantillons à différents degrés d'avancement de la réaction, donne des renseignements plus précis.

On constate en effet (*fig.* 1) que, tout au long de la réaction, le produit formé se divise en deux couches de coloration différente et dont on peut mesurer directement l'épaisseur sur les micrographies. La couche externe d'épaisseur e, de teinte brun rouge est constituée de dioxyde d'uranium, la couche sous-jacente noire, d'épaisseur e', est, comme l'a montré l'analyse chimique, un mélange de dioxyde d'uranium et de carbone. Dans les deux couches, le dioxyde est sensiblement stœchiométrique.

La figure 2 représente, pour une température donnée, l'évolution de ces épaisseurs au cours de la réaction. On remarque que celle de la couche externe e croît selon une loi linéaire, alors que la couche intermédiaire se développe en suivant un régime sensiblement parabolique.

Les figures 3 et 4 représentant les fonctions $e = f(t)$ et $e' = f'(t)$ à différentes températures confirment ce résultat, malgré une dispersion assez grande des points expérimentaux, due à la mauvaise définition des épaisseurs mesurées.



Fig. 1.

Ajoutons enfin qu'en examinant à un fort grossissement la zone qui se trouve au contact immédiat du monocarbure, on y découvre (*fig.* 5) un enchevêtrement de cristaux de dioxyde UO_2 et de dicarbure UC_2, orienté perpendiculairement au substrat.

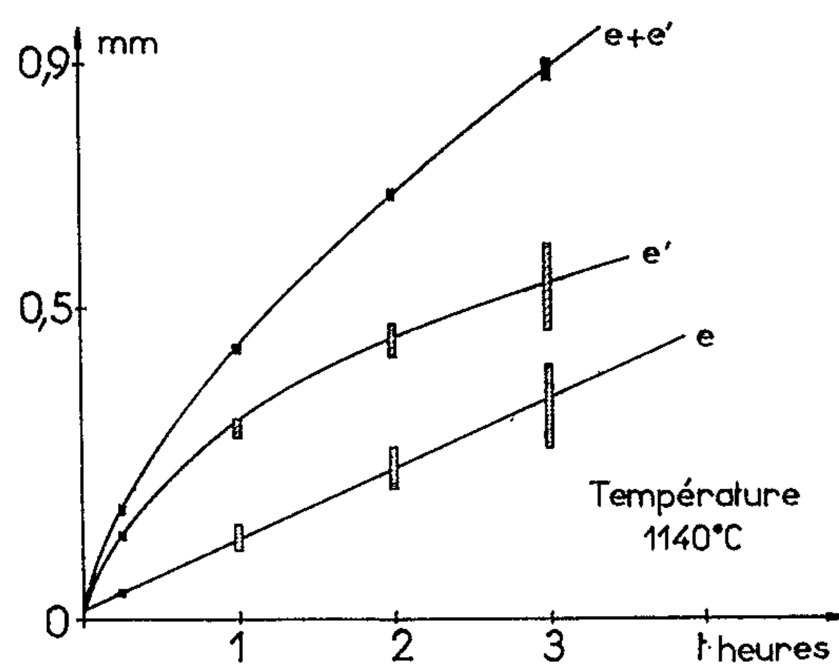


Fig. 2.

En outre, le dicarbure préexistant dans l'échantillon ne semble pas modifié par la réaction et subsiste dans cette couche sous forme de cristaux d'orientation différente.

Ces faits permettent d'envisager le mécanisme de la réaction de la façon suivante : La réaction primaire sur le solide conduit à une couche de dioxyde d'uranium et de carbone :



$$UC_2 + H_2O \rightarrow UO_2 + C + H_2.$$

Le carbone est brûlé superficiellement sur l'épaisseur e en produisant du « gaz à l'eau », sans doute responsable de la plus grande porosité de cette couche. Le réactant gazeux ne rencontre pas d'obstacle, d'où la loi de croissance linéaire observée.

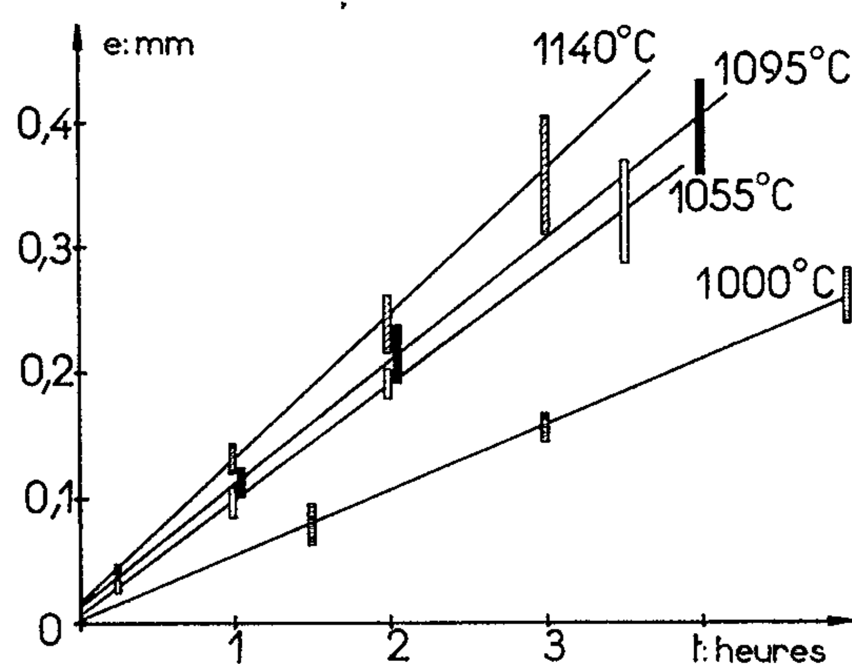
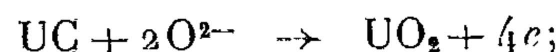


Fig. 3.

Dans la couche sous-jacente compacte, au contraire, le gaz doit diffuser sous forme ionique à travers le dioxyde d'uranium chargé de carbone libre. La diffusion des ions O^{2-} et des électrons en sens inverse rend alors possibles les deux réactions suivantes :

— à l'interface carbure/oxyde compact :



$$UC + 2O^{2-} \rightarrow UO_2 + 4e;$$

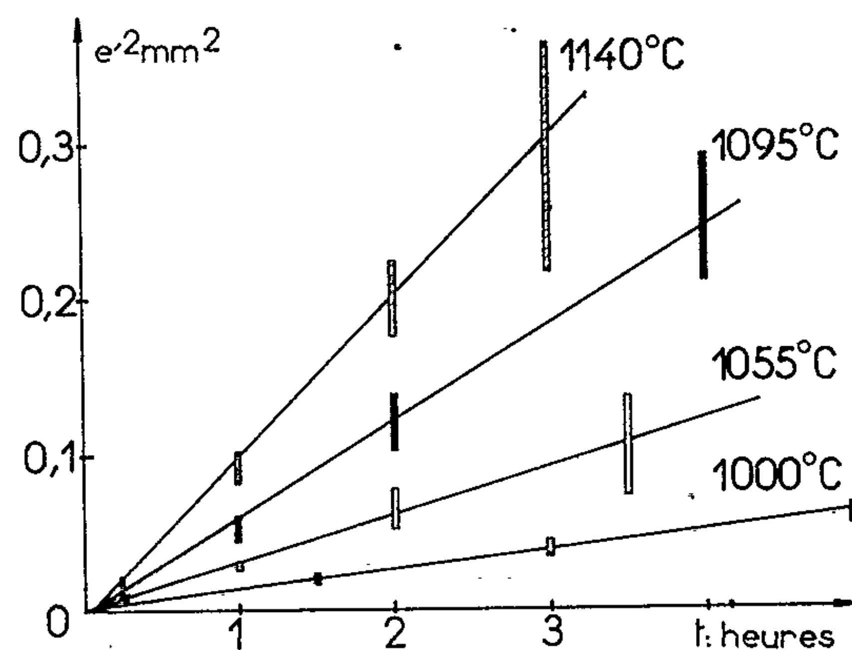


Fig. 4.

— à l'interface oxyde compact/oxyde poreux :



$$2H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 + 2O^{2-}.$$

La croissance de la couche e' est trouvée parabolique, bien qu'en fait on doive s'attendre à voir son épaisseur tendre vers une limite, lorsque la vitesse du processus diffusionnel devient égale à celle du processus d'interface.

Quant à la faible quantité de dicarbure, observée au contact du monocarbure, elle peut être considérée comme le produit d'une réaction secondaire UC + C. La formation et l'oxydation de ce composé ne semblent pas influencer les autres phénomènes.

Signalons enfin que la vitesse de croissance des deux couches varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation correspondantes, sont pour la couche externe, de 8 kcal.mole^{-1} et, pour la couche interne, de 55 kcal.mole^{-1}. La faible valeur trouvée pour *e*

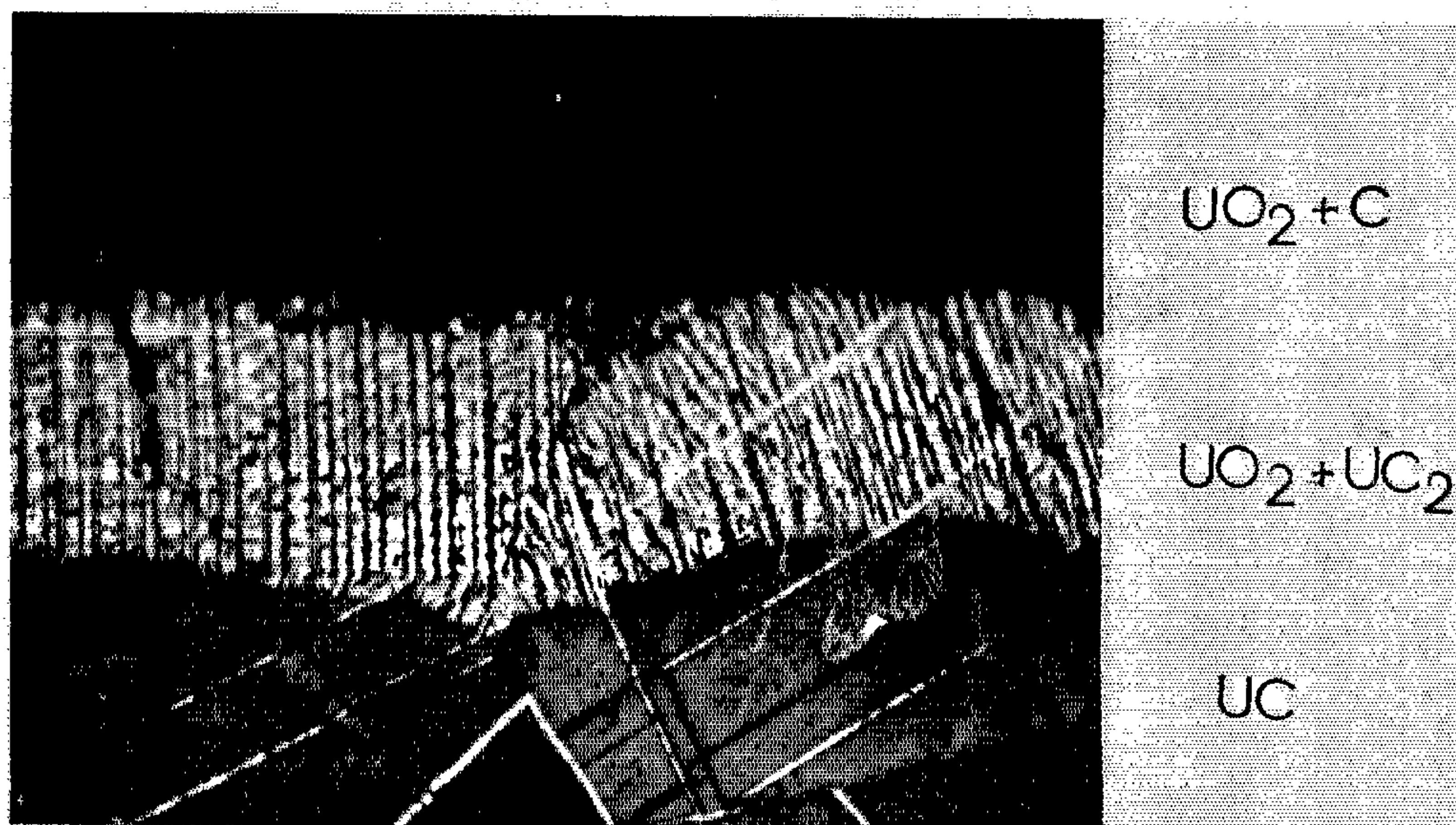


Fig. 5.

n'est pas surprenante puisqu'aux températures utilisées, supérieures à 1000°C, on se rapproche pour la combustion du carbone du « régime hétérogène » ([5]), dans lequel la vitesse de la réaction dépend peu de la température. La valeur de 55 kcal.mole^{-1} est, d'autre part, à comparer avec celle mesurée par Auskern et Belle ([6]) pour la diffusion des anions O^{2-} dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique (65 kcal.mole^{-1}), alors que dans l'oxyde non stœchiométrique elle est seulement de l'ordre de de 30 kcal.mole^{-1}.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) J. Spitz, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Grenoble, 1963 et Rapport C. E. A., R 2350, 1954; J. Besson, P. L. Blum et J. Spitz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 681.
([2]) Rapports B. M. I. 1238 et 1226.
([3]) E. W. Murbach, Rapport N. A. A.-S. R. 6331.
([4]) J. Besson, C. Moreau et J. Philippot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4079.
([5]) A. Wheeler, *Advances in catalysis*, III, Academic Press, New York, 1954, p. 249-325.
([6]) A. B. Auskern et J. Belle, *J. Nuc. Mat.*, 1961, p. 311.

(*Centre d'Études nucléaires*, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux dérivés du ferrocène.* Note (*) de MM. **Jean Décombe, Alain Dormond** et **Jean-Pierre Ravoux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit quelques nouveaux dérivés du ferrocène obtenus en condensant l'iodométhylate de diméthylaminométhylferrocène avec les esters acétylacétique et cyanacétique. Nous avons généralisé ces réactions avec d'autres composés à groupement méthylénique actif : acétylacétone, cyanure de benzyle, diphénylacétonitrile et ester oxalacétique.

Le mode opératoire est resté le même. On fait agir l'iodométhylate en solution dans le diméthylformamide sur le dérivé sodé du composé antagoniste préparé dans le toluène soit avec du sodium pulvérulent, soit avec de l'éthylate de sodium. La marche de la réaction est suivie par le dosage continu de la triméthylamine dégagée. Les produits obtenus sont purifiés le cas échéant par chromatographie sur alumine. Les dosages de fer ont été effectués par la méthode décrite récemment par deux d'entre nous [2].

1. L'acétylacétone fournit avec un rendement de 70 %, la ferrocylacétylacétone [formule (I)] fondant à 52°.

Dosage de fer : $C_{16}H_{18}O_2Fe$, calculé %, Fe 18,82; trouvé %, Fe 18,77.

Ce corps se décompose partiellement par chromatographie avec formation de ferrocénylbutanone $Fc.CH_2-CH_2-CO-CH_3$ fondant à 43° et donnant une oxime fondant à 142°,5 qui ont déjà été décrites dans la Note précédente. Il donne une dioxime fondant à 162°.

Dosage d'azote : $C_{16}H_{20}O_2N_2Fe$, calculé %, N 8,53; trouvé %, N 8,43.

La formation du composé (I) est accompagnée de celle d'une petite quantité de diferrocylacétylacétone [formule (II)] fondant à 178° dont il n'a pas été possible de préparer une oxime, mais qu'on peut obtenir aisément en faisant agir après coup l'iodométhylate de diméthylaminométhylferrocène sur (I).

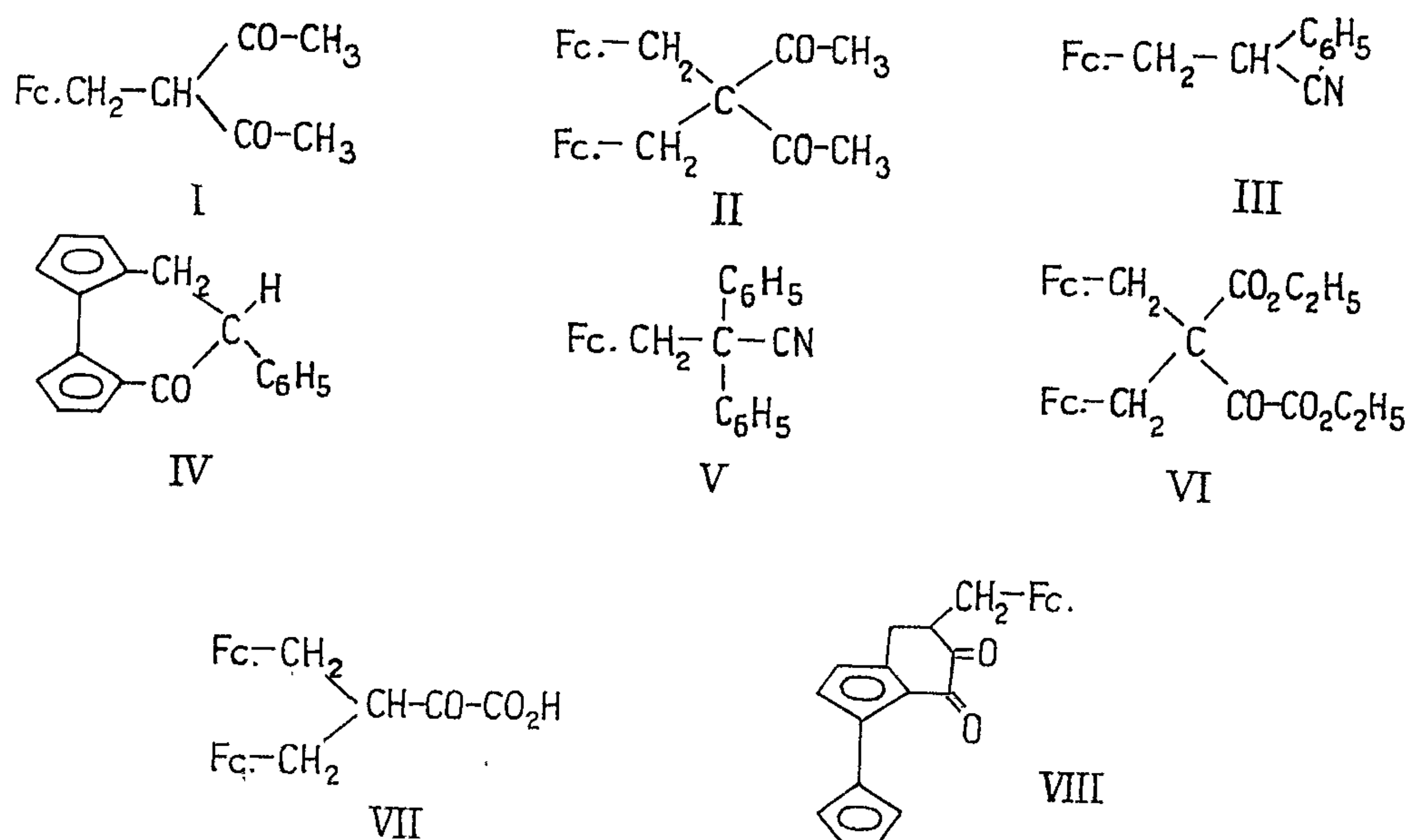
Dosage de fer : $C_{27}H_{28}O_2Fe_2$, calculé %, Fe 22,58; trouvé %, Fe 22,61.

2. Le cyanure de benzyle conduit avec un rendement de 35 % seulement au ferrocényl-3 phényl-2 propionitrile [formule (III)] fondant à 105°.

Analyse : $C_{19}H_{17}NFe$, calculé %, Fe 17,77; N 4,44; trouvé %, Fe 17,85; N 4,47.

Chauffé avec de la potasse alcoolique, le composé (III) conduit avec un rendement de 85 % à l'acide ferrocényl-3 phényl-2 propionique fondant à 98-99° déjà obtenu par une voie différente par B. Gautheron et J. Tirouflet [3]. Cet acide se cyclise par chauffage avec de l'anhydride trifluoracétique dans le chlorure de méthylène en α-céto β-phényltriméthylène-1, 1′ ferrocène [formule (IV)] fondant à 183° déjà décrit

comme fondant à 186° par les auteurs précités qui établirent que les acides du type $Fc.CH_2-CHR-CO_2H$ ($R = CH_3$ ou C_6H_5) se cyclisent exclusivement en cétone hétéropontée.



(Dans ces formules le symbole Fc. représente le radical ferrocényl $C_{10}H_9Fe-$.)

3. Le diphénylacétonitrile conduit sans difficultés avec un rendement de 76 % au ferrocényl-3 diphényl-2.2 propionitrile [formule (V)]; F 137°.

Analyse : $C_{25}H_{21}NFe$, calculé %, Fe 14,32; N 3,58; trouvé %, Fe 14,20, N 3,65.

Ce composé résiste à l'hydrolyse par la potasse alcoolique et se décompose par chauffage avec de la potasse amylique.

4. L'oxalacétate d'éthyle donne lieu dans les mêmes conditions à une réaction plus complexe conduisant à un produit pâteux, qui soumis à l'analyse chromatographique se présente comme un mélange d'au moins quatre substances. Mais le seul produit défini qui puisse être isolé en quantité pondérable est le diferrocyl-oxalacétate d'éthyle [formule (VI)] fondant à 95°, obtenu avec un rendement de 27 % seulement.

Dosage de fer : $C_{30}H_{32}O_5Fe_2$, calculé %, Fe 19,20; trouvé %, Fe 18,92.

Traité par la potasse alcoolique il subit une hydrolyse et une coupure alcaline conduisant à l'acide diferrocylpyruvique [formule (VII)] cristallisant avec deux molécules d'eau. Il fond à 146° en perdant son eau de cristallisation. L'acide anhydre fond à 167°. Sa masse moléculaire a été déterminée par électrotitration.

Analyse : $C_{25}H_{24}O_3Fe_2$, calculé %, Fe 24,50; M = 456 g; trouvé %, Fe 24,57; M = 453 g.

Cet acide donne un ester éthylique fondant à 95°. Traité par l'anhydride trifluoracétique dans le chlorure de méthylène, il perd une molécule d'eau.

Étant donné qu'on sait [4] que l'acide $Fc.(CH_2)_3CO_2H$ se cyclise dans ces conditions en cétone homopontée, on doit admettre pour le composé obtenu fondant à 220° la formule (VIII) qui est celle de la ferroco-1.2 ferrocyl-5 cyclohexanedione-3.4. On n'a pas réussi à en préparer de dérivés caractéristiques.

Dosage de fer : $C_{25}H_{22}O_2Fe_2$, calculé %, Fe 25,57; trouvé %, Fe 25,83.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) J. Décombe, J.-P. Ravoux et A. Dormond, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2348.
([2]) J. Décombe et J.-P. Ravoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1405.
([3]) B. Gautheron et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6443.
([4]) R. L. Rinehart et R. J. Curby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3290.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences, 6, boul. Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des o- et p-hydroxyméthyl-phénols avec les halogénures d'acétyle. Préparation d'acétates d'halométhyl-phénols* [1]. Note (*) de MM. **Michel Wakselman** et **Michel Vilkas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les halogénures d'acétyle réagissent avec les phénol-alcools ortho ou para, en donnant des acétates de phénols halométhylés.

L'acétate de l'*o*-bromométhyl-phénol préparé ainsi en une étape à partir du saligénol a été utilisé dans une synthèse de la dihydro-3.4 coumarine.

Les ortho-halométhyl-phénols et leurs acétates, particulièrement ceux qui dérivent du saligénol [(VIII*a*) et (II*a*)], pourraient être des matières premières utiles pour la synthèse de dihydrocoumarines [2].

Or, ils ne peuvent être préparés ni par chlorométhylation du phénol ou de ses esters [[2], [3]], ni par traitement du saligénol par un hydracide [4]. Un acétate phénolique *o*-chlorométhylé d'un type particulier (XI) a été obtenu par isomérisation acide de la vitamine K_1 [5] en présence de chlorure d'acétyle [6]. Certains bromures ont pu être préparés par bromation photochimique d'un ester de crésol [[7], [8]]. Récemment deux synthèses de ces produits ont été décrites, l'une en deux étapes à partir des phénol-alcools par l'intermédiaire des mono- ou diacétates [9], l'autre en trois étapes à partir d'un phénol par l'intermédiaire de la base de Mannich [10].

Nous avons pu synthétiser l'acétate du bromométhyl-2 phénol (II*a*) en une seule étape, à partir du saligénol :

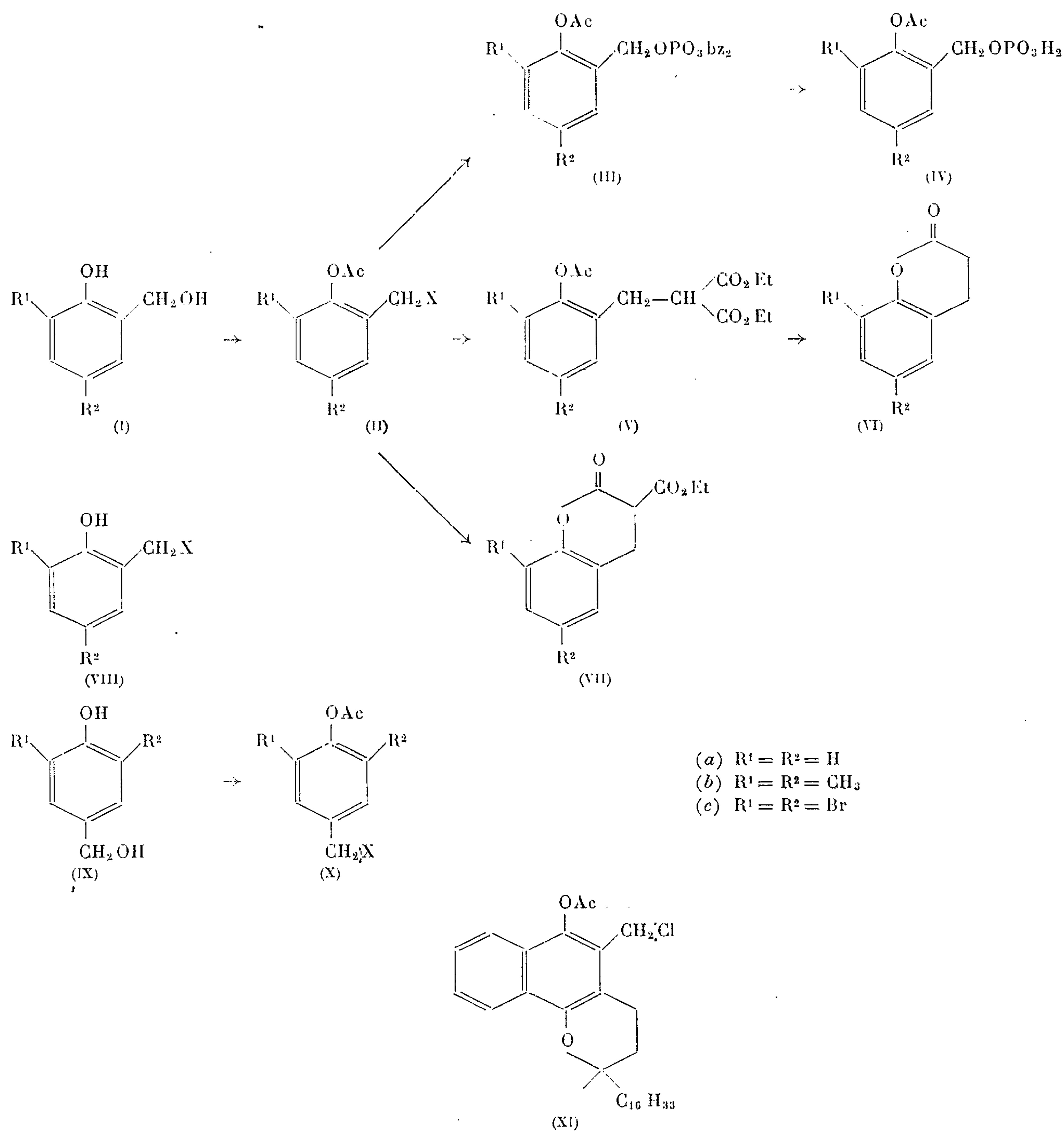
Une solution de 12,4 g de saligénol dans 360 ml de chlorure de méthylène est additionnée goutte à goutte, en agitant, à 50 ml de bromure d'acétyle refroidi à — 10°C. Le mélange est laissé en contact une nuit. Après évaporation sous vide de l'excès d'halogénure, lavage au bicarbonate glacé, séchage et distillation, le bromure est obtenu avec un rendement de 60 %. Ses constantes physiques (*voir* tableau) sont en accord avec celles de la littérature [[8], [10]].

Nous avons étendu cette réaction à d'autres phénol-alcools, ortho ou para, en utilisant une trace d'acide perchlorique comme catalyseur. En général nous obtenons l'acétate de l'halométhyl-phénol avec de bons rendements (*voir* tableau) sauf dans le cas du dibromo-3.5 saligénol (I*c*) où nous n'avons isolé que le diacétate du phénol-alcool de départ (II*c*, $X = OCOCH_3$) [11].

Produit.	X.	Rdt (%).	É (°C).	F (°C).	Formules brutes.	Litt.
(II*a*).....	Br	60	$É_{0,4}$ 93	–	$C_9H_9O_2Br$	$É_{3,7}$ 124-128° [8] ; $É_{0,1}$ 83° [10]
(II*b*).....	Cl	90	$É_{0,05}$ 66-68	–	$C_{11}H_{13}O_2Cl$	–
(II*b*).....	Br	95	$É_{0,01}$ 88-90	55 -56	$C_{11}H_{13}O_2Br$	–
(II*c*).....	OAc	90	–	68,5-69	$C_{11}H_{10}O_4Br_2$	F 67-68° [11]
(X*b*).....	Cl	65	$É_{0,02}$ 75-77	43 -43,5	$C_{11}H_{13}O_2Cl$	–
(X*b*).....	Br	65	–	65,5-67	$C_{11}H_{13}O_2Br$	–

Les acétates d'*o*-halométhyl-phénols ainsi obtenus ont pu être utilisés dans plusieurs synthèses.

Le chauffage à reflux de l'acétoxybromure (II*b*) avec un excès de dibenzylphosphate d'argent au sein de l'acétonitrile, conduit après chromatographie sur colonne de florisil au phosphate (III*b*) ($C_{23}H_{27}O_6P$, n_D^{19} 1,5480) avec un rendement de 90 %. Par hydrogénolyse ménagée ([6]),



ce phosphate donne avec un faible rendement le diacide phosphorique (IV*b*), très soluble dans l'eau ($C_{11}H_{15}O_6P$, F 117-117°,5).

L'acétoxybromure (II*b*) réagit mole à mole avec le malonate d'éthyle sodé dans le THF en conduisant au triester (V*b*) ($C_{18}H_{24}O_6$, $É_{0,01}$ 132°, n_D^{21} 1,4836) avec un rendement de 80 %. De la même façon (II*a*) conduit à (V*a*) ($C_{16}H_{20}O_6$, $É_{0,02}$ 123°, n_D^{21} 1,4915) avec un rendement de 55 %. Ce dernier par saponification donne un acide malonique impur [F 135-136°; Dean F 142° ([12])] qui sans autre purification est pyrolysé à 160°C et donne naissance par lactonisation et décarboxylation simultanées, à la dihydro-3.4 coumarine (VI*a*) avec un rendement de 65 % [$C_9H_8O_2$, $É_{0,3}$ 84-85°C; Ramart-Lucas $É_{13}$ 143-144° ([13])]. La synthèse de cette substance par hydrogénation de la coumarine donne un produit impur [([2]), ([13])]. Par chauffage avec de l'aniline cette dihydrocoumarine donne l'anilide de l'acide mélilotique [F 137°; Dean F 138° ([12])].

Avec un excès de malonate sodé et au reflux du THF nous avons obtenu, à partir de (II*a*), la lactone-ester (VII*a*) avec un rendement de 70 % [$C_{12}H_{12}O_4$, F 52-53°; Friedrich F 53-55° ([14])].

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) Communication préliminaire : *Journées de Chimie organique*, Orsay, 25-26 septembre 1964.

([2]) D. Molho et M. C. Gerphagnon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1424.

([3]) M. Sommelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1933, p. 853; *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 256.

([4]) E. Ziegler, *Monatsh.*, 78, 1948, p. 334.

([5]) P. Mamont, R. Azerad, P. Cohen, M. Vilkas et E. Lederer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 706.

([6]) A. F. Wagner, A. Lusi, R. E. Erickson, B. Arison, M. R. Trenner et K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3793.

([7]) B. Helferich et H. O. Müller von Blumencron, *Ber.*, 86, 1953, p. 1058.

([8]) O. A. Pintado, *Chem. Abst.*, 53, 1959, p. 263 *i*.

([9]) R. Grice et L. M. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1947.

([10]) D. L. Fields, J. B. Miller et D. D. Reynolds, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2640.

([11]) J. Arct, Z. Eckstein et H. Krzywicka, *Chem. Abst.*, 61, 1964, p. 3000 *g*.

([12]) F. M. Dean, A. Robertson et W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 895.

([13]) Mme Ramart-Lucas et M. J. Hoch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1935, p. 327.

([14]) K. Friedrich et H. Kreuschner, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 780.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques p-amino- et p-acétamino-benzoylarylamines.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

La *p*-amination et la *p*-acétamination du groupement benzoyle des benzoylarylamines se traduisent, en général, par un effet batho- et hyper-chrome, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives. Les *p*-aminobenzoylarylamines ont été préparées par hydrogénation catalytique des *p*-nitrobenzoylarylamines correspondantes et leurs dérivés acétylés par acétylation avec de l'anhydride acétique.

Poursuivant les recherches chimiques et physiques sur les aroylarylamines ([1]) j'ai étudié l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des amino- et acylamino-benzoylarylamines du type *o*-, *m*-, *p*- Ac.NH.C_6H_4.CO.N(R). Ar (où Ac = CH_3CO—, C_6H_5.CO—, Ar.NH.CO—, Ar.N:N—; Ar = aryle; R = alcoyle, aryle).

La présente Note contient des résultats concernant la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen des solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1 000 et N/10 000 des dérivés *p-aminobenzoylés* de *l'aniline* (F 142°; feuillets) ([2]) et des N-*méthyl*-(F 164°), *méthyl*-2-(F 156°), *méthyl*-4-(F 172°; prismes), *diméthyl*-2.6-(F 223°), *triméthyl*-2.4.6-(F 240°), N-*phényl*-(F 220°), *phényl*-2-(F 147°), *chloro*-2-(F 159°), *chloro*-3-(F 142°), *chloro*-4-(F 198°; feuillets), *méthyoxy*-2-(F 162°), *méthoxy*-4-(F 187°) et *amino*-4-*aniline* (F 175°) ainsi que des dérivés *p-acétaminobenzoylés de l'aniline* (F 223°) et des N-*méthyl*-(F 155°), *méthyl*-2-(F 237°), *méthyl*-4-(F 278°), *diméthyl*-2.6-(F 300°), *triméthyl*-2.4.6-(F 294°), N-*phényl*-(F 300°; feuillets), *phényl*-2-(F 289°), *chloro*-2-(F 213°), *chloro*-3-(F 224°), *chloro*-4-(F 295°; feuillets), *méthoxy*-2-(F 218°; prismes), *méthoxy*-4-(F 242°) et *acétamino*-4-*aniline* (F 258°).

Les *p*-aminobenzoylarylamines ont été préparées par hydrogénation en présence de nickel Raney des solutions éthanoliques des *p*-nitrobenzoylarylamines correspondantes (Rdt quantitatif) et leurs dérivés acétylés par acétylation avec de l'anhydride acétique.

L'examen des courbes d'absorptions des substances étudiées (*fig.* 1, 2, 3, 4, 5 et 6) montre que :

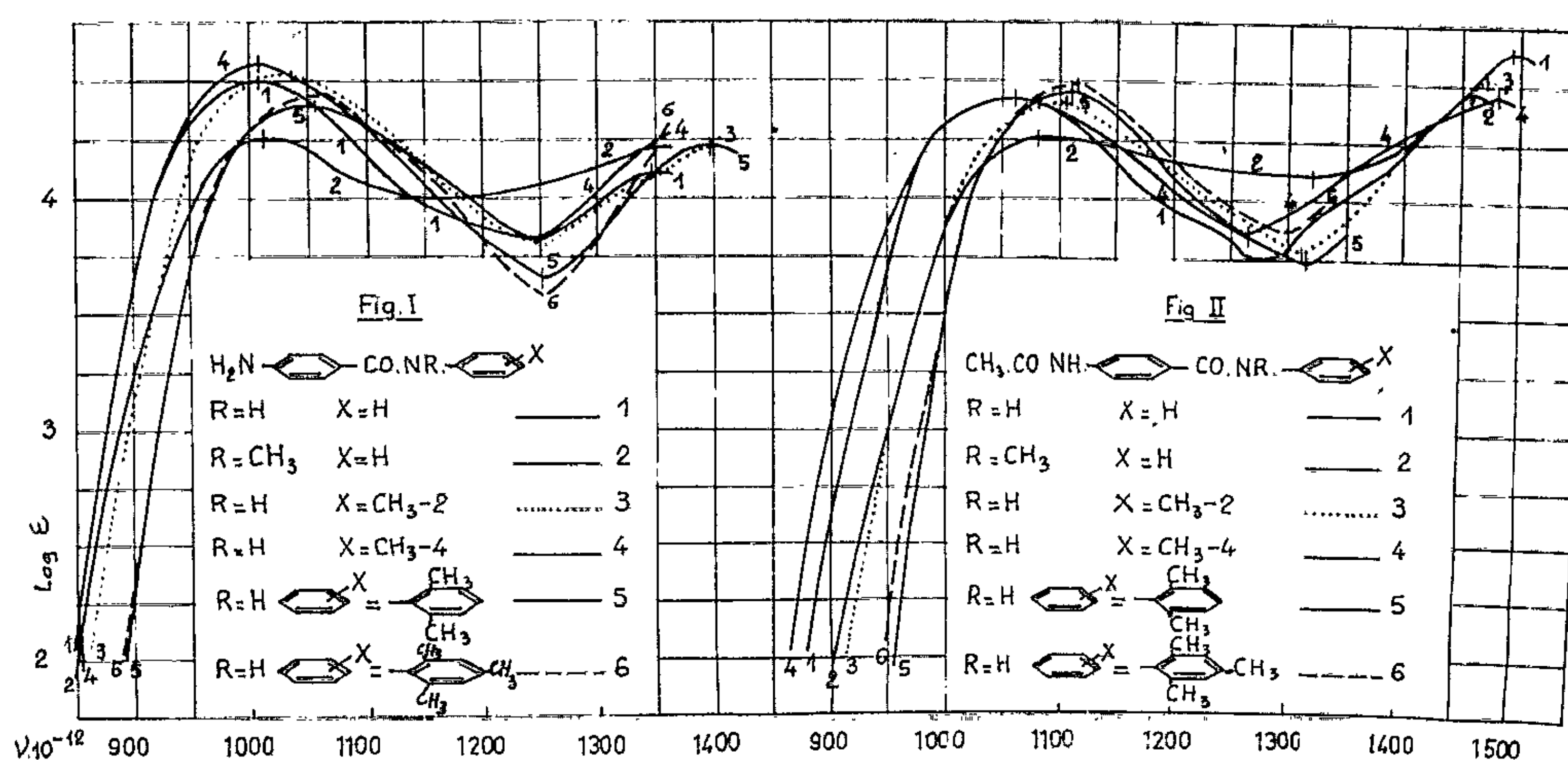
1° La *p*-amination du C_6H_5.CO— des benzoylarylamines se traduit, comme leurs *p*-substitutions avec des substituants auxochromes (CH_3O, OH, etc.) ([1]), par des effets bathochrome ($25 \leqq \Delta\nu \leqq 175$) et hyperchrome ($0{,}5 \leqq \Delta \log \varepsilon \leqq 0{,}7$) ([3]) plus ou moins importants suivant la nature de l'arylamine, sans changement, en général, de leurs principales relations spectrales qualitatives. Plus précisément, l'effet bathochrome croît avec la nature du substituant du —NH.C_6H_5 de la benzanilide suivant l'ordre : amine < méthoxy < phényle < méthyle < chlore ([4])

et varie avec sa position suivant sa nature ($N \leqq o < p$ pour le CH_3 ; $m \leqq p < o$ pour le Cl, etc.) (*fig.* 1, 3 et 5).

2° La N-acétylation du $NH_2.C_6H_4.CO-$ des *p*-aminobenzoylarylamines s'accompagne, comme la N-acétylation des arylamines et des composés spectralement apparentés, d'un effet hypsochrome ($54 \leqq \Delta\nu \leqq 100$) et, très souvent, d'un effet hypochrome

$$(0,01 \leqq \Delta \log \varepsilon \leqq 0,11);$$

l'effet hypsochrome est plus important pour les *p*-aminobenzoylanilines N- et *o*-substituées avec un substituant à effet spectral stérique ou à effet spectral ortho-anomal (CH_3, Cl, C_6H_5) que pour ces acylanilines méta- et parasubstituées.

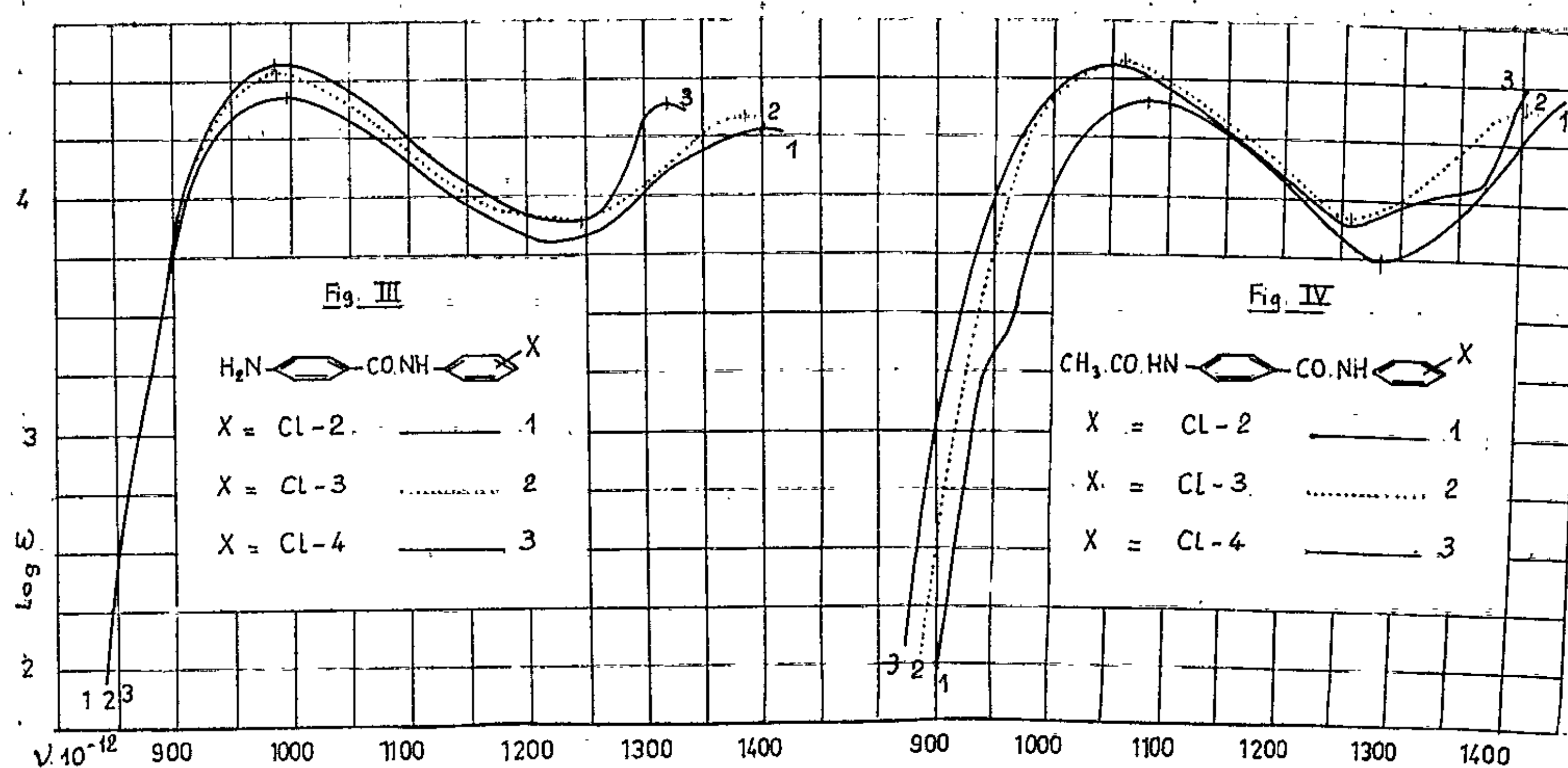


Il est à noter que l'importance des modifications spectrales qualitatives des benzoyl-, *p*-aminobenzoyl- et *p*-acétaminobenzoyl-aniline produites par des substitutions à effets spectraux stérique ou ortho-anomal effectuées sur l'aniline de ces acylanilines croît avec la nature de l'acyle suivant l'ordre : *p*-aminobenzoyle < *p*-acétaminobenzoyle < benzoyle (4) (*fig.* 2, 4 et 6).

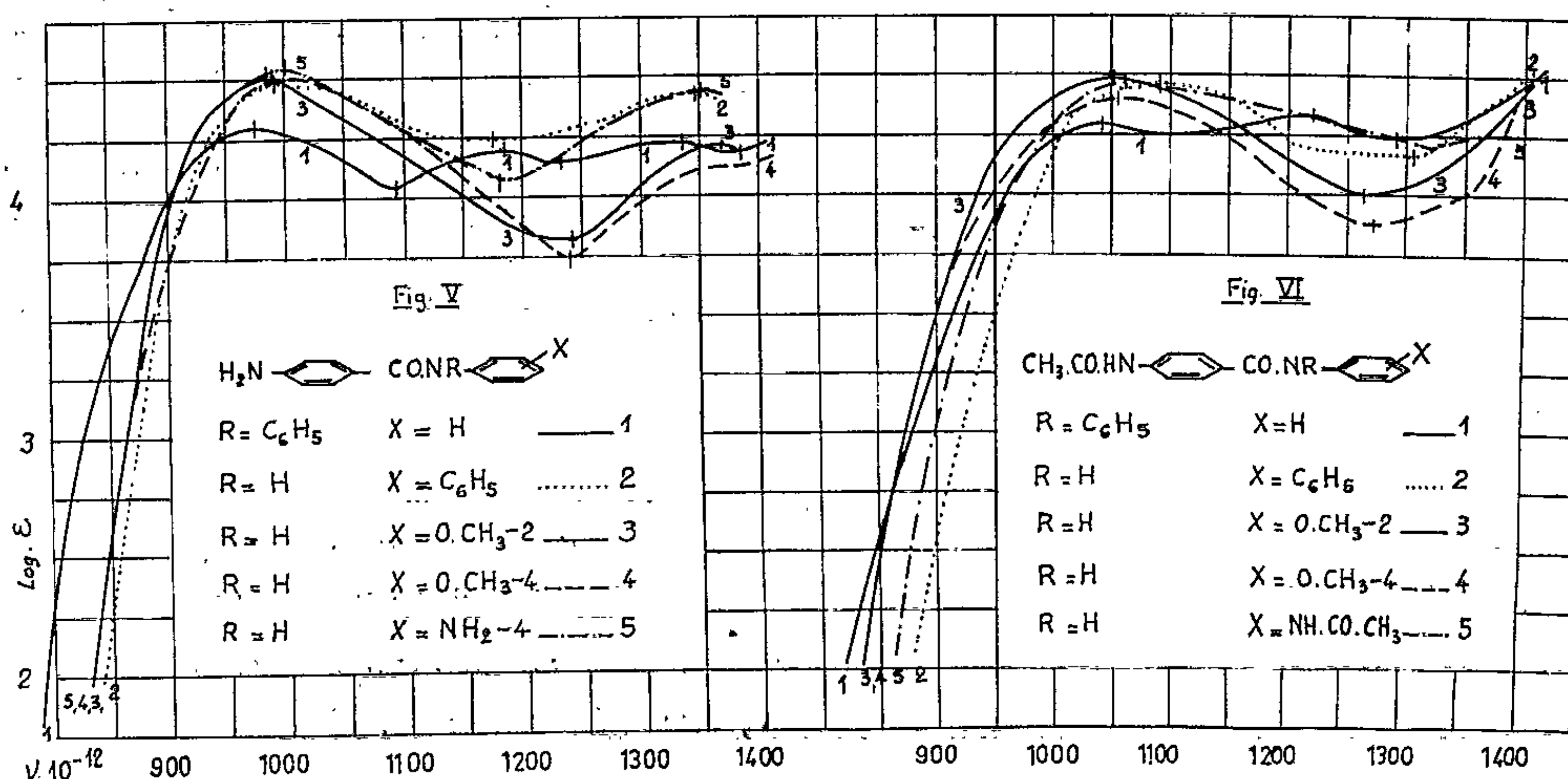
En général, les différents effets d'hypoconjugaison (5) (effet de N-acétylation et des substitutions spectralement équivalents, effets spectraux stérique et ortho-anomal) mis en évidence jusqu'ici sont synergiques (ou cumulatifs) jusqu'à une certaine limite. Ceci montre qu'on peut, dans une certaine mesure, approcher l'absorption ultraviolette de quelques composés du type p-X.C_6H_4.Y (où X, Y = chromophores) par celles des composés *p*-X.CH : CH.Y. et, dans certains cas, des composés *p*.X.CH_2.Y correspondants (6).

3° Le remplacement du CH_3O des *p*-méthoxybenzoylarylamines (1) par le groupement $CH_3.CO.NH-$ se traduit par un effet bathochrome ($30 \leqq \Delta\nu \leqq 60$) sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives. Cet effet bathochrome est maximal dans le cas des *p*-méthoxybenzoylanilines *o*-substituées avec un substituant alcoyle ou halogène.

4° Le passage des *o*-amino- et *o*-acétamino-benzoylarylamines aux *p*-amino- et *p*-acétamino-benzoylarylamines correspondantes s'accompagne, en général, comme dans le cas des *o*-méthoxybenzoylarylamines, d'un effet hypso- et hyper-chrome avec une fusion plus ou moins complète des bandes A($\sim$ 900) et B($\sim$ 1170) : en plus, on constate une diminution



de leur fréquence moyenne sauf pour les dérivés acétaminobenzoylés des anilines *o*-substituées avec quelques substituants à effet spectral ortho-anomal (CH_3, C_6H_5). D'une manière générale, on peut admettre que le passage des *o*-acylarylamines aux composés isomères para se



manifeste par la contravariance des bandes A et B avec un rapprochement plus ou moins important; la bande B est partiellement ou complètement masquée par la bande A qui se déplace vers les grandes fréquences avec une augmentation très forte de son intensité. Un phénomène analogue, mais, très souvent, opposé, s'observe pour les bandes C(1 300-1 350) et D(1 350-1 500) ([7]), la bande C étant partiellement ou totalement masquée par la bande D déplacée vers le visible.

Il est à noter que le phénomène de contravariance ([8]) de deux bandes (A et B, C et D, etc.) et de deux systèmes de bandes ({A, B} et {C, D}, etc.) avec un rapprochement (*antitropie homotélique*) ou un éloignement (*antitropie hétérotélique*) et le phénomène de covariance de ces bandes ou des systèmes de ces bandes (*syntropie homo-* ou *hétéro-télique*) sont très fréquents pour les composés aromatiques et spectralement aromatoïdes du type X. Z. Y (où X = chromophore; Z = C_6H_4 et groupements spectralement apparentés au C_6H_4; Y = auxochrome ou chromophore). Ceci peut être rattaché à la conservation de quelques classes d'éléments spectralement actifs au cours des transformations chimiques ([9]).

Bref, la *p*-amination et la *p*-acétamination des benzoylarylamines se traduisent, en général, par un effet batho- et hyper-chrome plus faibles pour l'acétamination que pour l'amination, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives. Le passage des *o*-amino- et *o*-acétamino-benzoylarylamines aux composés isomères para s'accompagne, en général, d'un effet hypso- et hyper-chrome avec une fusion partielle ou totale des bandes A et B, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

Je poursuis ces recherches en vue d'étudier le domaine de validité des relations spectrales mises en évidence.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 924; 1962, p. 487; 1954, p. 99.

(2) Tous les corps étudiés recristallisés dans l'alcool à 95 % sont incolores et se présentent sous forme d'aiguilles fines et souvent, cotonneuses, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(3) La signification des nombres entre parenthèses ainsi que celle des différents effets spectraux (batho, hypso-, hypo-, hyper-chrome, etc.) sont indiquées précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1559; 1964, p. 924).

(4) Cet ordre n'est pas, en général, inconsistant avec la stabilité spectrale relative des chromophores complexes des composés comparés.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 131.

(6) *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 979.

(7) Non indiquées qu'exceptionnellement sur les courbes données.

(8) Du point de vue d'intensité ou de fréquence ou des deux simultanément.

(9) L'étude théorique de cette question fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les gaz occlus dans des minéraux du gisement de magnétite de Calamita (île d'Elbe).* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau** et **Giorgio Marinelli**, présentée par M. René Fabre.

Les gisements de fer de l'île d'Elbe qui sont exploités depuis la plus haute antiquité ont été l'objet de nombreuses descriptions et de plusieurs études dont celle de L. de Launay ([1]). Tous les gisements sont liés à la mise en place d'un petit massif granitique d'âge récent, de l'ordre de 7 M. A. d'après les données obtenues avec les rapports Rb/Sr et A/K [([2]), ([3])]. Ils présentent entre eux des différences en fonction de leur éloignement du massif granitique et des rapports divers entre silicates, oxydes et sulfures de fer.

Parmi ces gisements, celui de Calamita est un des mieux connus. Il est formé de grands amas métasomatiques de magnétite pseudomorphe d'oligiste et d'une faible quantité de pyrite; l'ensemble étant placé dans des cargneules calcaires-dolomitiques du trias ([4]) thermométamorphosés par le massif granitique. Ces cargneules ainsi que des calcaires très purs superposés du Lias inférieur, sont en partie substitués par des couches d'ilvaïte, hédenbergite, épidote ferrifère et grenat andradite. En général, alors que les trois premiers minéraux se rencontrent ensemble, le grenat forme des amas placés à part dans le calcaire liasique. Ces minéraux et les roches calcaires sont bien connus chimiquement, même en ce qui concerne les éléments à l'état de traces ([5]). On attribue une genèse pyrométasomatique au gisement de Calamita.

Nous avons donc pensé qu'il était intéressant de connaître la nature et l'importance des gaz occlus dans ces silicates et dans le minerai, d'autant plus qu'il n'existe aucun renseignement de cette nature à propos des minéraux typiques d'un skarn. L'étude expérimentale a été conduite selon les méthodes d'extraction et d'analyse précédemment décrites et à propos desquelles nous rappelons nos récentes recherches sur les ignimbrites de Toscane ([6]).

TABLEAU I.

Composition centésimale.

	SO_2.	CO_2.	CO.	H_2.	N_2 (+ g. r.).
Magnétite n° 1	4,3	91,3	3,2	0,9	0,3
Hédenbergite n° 3	0,3	97,6	1,8	0,2	0,1
Andradite n° 5	3,8	87,5	8,2	0,3	0,2
Ilvaïte n° 2	7,1	56,9	4,7	30,2	1,1
Pistachite n° 4	3,0	94,7	0,7	1,1	0,5
Ilvaïte n° 6	Traces	47,4	5,3	13,4	3,9
Pistachite n° 7	»	75,6	9,8	4,9	9,7

Les résultats obtenus sont rassemblés en tenant compte de la composition centésimale des gaz extraits (tableau I) ou de la teneur des constituants en millilitres par gramme de minéral (tableau II).

TABLEAU II.

Composition en millilitres par gramme.

	SO_2.	CO_2.	CO.	H_2.	N_2 (+ g. r.).	Total.
Magnétite n° 1	0,258	5,471	0,192	0,055	0,019	5,995
Hédenbe gite n° 3	0,189	66,018	1,224	0,162	0,027	67,620
Andradite n° 5	0,313	7,131	0,673	0,023	0,014	8,154
Ilvaïte n° 2	0,091	0,725	0,059	0,385	0,014	1,274
Pistachite n° 4	0,106	3,363	0,024	0,039	0,019	3,551
Ilvaïte n° 6	Traces	0,109	0,012	0,100	0,009	0,238
Pistachite n° 7	Traces	0,162	0,021	0,011	0,021	0,215

L'examen de ces résultats conduit aux remarques suivantes :

1° L'ilvaïte n° 6 et la pistachite n° 7 se différencient nettement des autres minéraux, non seulement par l'absence presque totale d'anhydride sulfureux, mais surtout par la faible quantité de gaz occlus. Ce fait est explicable en raison de l'origine des échantillons; il s'agit de cristaux qui étaient contenus dans des géodes originaires d'un gisement voisin. Ces cristaux se sont donc formés à une vitesse relativement lente au milieu du skarn, d'où une réduction des désordres cristallins qui constituent normalement des lieux de rétention à l'égard des gaz occlus. Cet abaissement du volume total entraîne l'élévation du pourcentage de l'azote alors que les volumes de ce gaz exprimés en millilitres par gramme sont comparables à ceux des autres minéraux. La pureté relative de ces échantillons est encore soulignée par la faible teneur en anhydride carbonique. Il est vrai que la quantité particulièrement élevée d'anhydride carbonique dans les autres minéraux du skarn est due, pour une grande part, à la décomposition des carbonates qui demeurent inclus dans les silicates lors du processus d'élaboration du skarn par action des halogénures de fer, de silicium, de manganèse, etc. sur les carbonates primitifs.

2° Aucun des gaz examinés ne renferme de méthane alors que ce composé figure généralement dans les gaz magmatiques. On peut donc supposer en prenant le fer comme exemple, que celui-ci soit apparu dans le gisement à l'état trivalent et que la disparition du méthane soit due à son intervention dans la réduction des composés ferriques à la température de la phase pneumatolytique (400 à 500°).

3° Un autre phénomène important est celui qui est présenté par les deux échantillons d'ilvaïte, car le pourcentage en hydrogène de ces minéraux est remarquablement élevé. Or, nous savons que ce sont les seuls, parmi ceux qui ont fait l'objet de cette Note, qui contiennent à la fois des composés ferreux et des oxhydriles. On pouvait donc penser que l'hydrogène résulte de l'action de l'eau sur les composés ferreux.

Afin d'apporter quelques précisions sur l'existence de cette réaction éventuelle, nous avons effectué une pyrogénation fractionnée de l'ilvaïte n° 2 en dosant, pour chaque palier, l'eau dégagée et l'hydrogène libéré et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III :

TABLEAU III.

Pyrogénation fractionnée de l'ilvaïte n° 2.

Température (°C).	H_2O obtenue en milligrammes par gramme de minéral.	H_2 obtenu en millilitre par gramme de minéral.
400	0,030	
400- 500	0,021	0,10
500- 600	0,041	
600- 700	0,090	0,17
700- 800	16,005	0,13
800- 900	0,030	0
900-1000	0,104	0
	16,321	0,40

On constate alors que non seulement il n'existe pas de relation apparente entre l'eau et l'hydrogène obtenus, mais que le dégagement de l'eau qui a lieu en presque totalité entre 700 et 800° n'entraîne pas de formation d'hydrogène notable. De plus, la zone de température comprise entre 800 et 1000° aurait dû être particulièrement favorable à cette réaction alors que nous n'avons pas obtenu d'hydrogène. Des études antérieures [7] nous ayant montré que certains composés ferreux ne sont pas réactifs à l'égard de l'eau jusqu'à 1000°, tandis que l'hydrogène entraîne la formation d'eau, à partir de 430° environ, on peut supposer que la température de formation de ces ilvaïtes était inférieure à 430°. L'hydrogène des gaz magmatiques a pu ainsi être respecté tandis qu'il est transformé en eau pour les autres minéraux si leur température de formation est supérieure à 430°. Il ne s'agit là que d'une hypothèse en accord avec des résultats expérimentaux qui ont été obtenus à partir de roches ignées à teneurs variables en fer bivalent et en silice. On pourrait donc attribuer aux ilvaïtes une température de formation à la limite des phases pneumatolytique et hydrothermale.

Dans le but d'apporter une contribution aux problèmes complexes de la genèse des gisements pyrométasomatiques, nous avons jugé utile de déterminer la teneur en chlore et en fluor de l'hédenbergite et de l'ilvaïte qui sont les minéraux les plus abondants du skarn de Calamita.

Puisque l'importance de la phase gazeuse dans la formation des dépôts pyrométasomatiques a été reconnue depuis longtemps, l'apport des métaux lourds à l'état de composés volatils, tel que les chlorures et les fluorures, a été envisagé comme un phénomène très probable. A ce sujet, des minéraux riches en fluor, comme la topaze, la fluorine, la tourmaline et

la zinnwaldite, ou riches en chlore, comme quelques scapolites, ont été considérés comme des indices importants, étant donné que ces minéraux se trouvent souvent dans les gisements pyrométasomatiques. En particulier pour les gisements de skarn et minerais de fer de ce type, il a été envisagé une phase gazeuse riche en $FeCl_2$, notamment en analogie avec la composition gazeuse de quelques fumerolles volcaniques.

Il faut rappeler encore que tout récemment K. B. Krauskopf [8] a apporté de très bons arguments en faveur de cette hypothèse en considérant le rôle du chlorure ferreux dans différentes conditions d'équilibre entre sulfures, oxydes et silicates de fer.

Dans le cas présent, les teneurs en chlore et en fluor que nous avons obtenues sont les suivantes :

	Cl^-.	F^-.
Hédenbergite n° 3	$3450 \cdot 10^{-6}$	$420 \cdot 10^{-6}$
Ilvaïte n° 2	1510 »	100 »

Pour l'hédenbergite, il n'y a pas de doute sur l'inclusion des halogènes, étant fort peu probable que ces éléments fassent partie du réseau des pyroxènes. Dans le cas de l'ilvaïte, la faible teneur en fluor pourrait, peut-être, être considérée comme résultant du remplacement isomorphogène partiel de l'oxhydrile, mais cela ne peut pas être admis pour le chlore dont le rayon ionique est trop différent de celui de l'oxhydrile.

En conclusion, on peut estimer que Cl_2 et F_2, de même que H_2O, H_2, CO_2, SO_2 et CO représentent des indices très utiles sur la composition de la phase gazeuse qui a donné naissance au gisement de Calamita. La haute valeur du rapport Cl/F confirme les hypothèses qui impliquent un rôle déterminant aux composés chlorurés dans la formation des dépôts de fer pyrométasomatiques.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) L. DE LAUNAY, *Métallogénie de l'Italie*, 1901.
(2) G. FERRARA, B. HIRT, G. MARINELLI et E. TONGIORGI, *Boll. Soc. Geol. It.*, 80, 1961, p. 145.
(3) P. EBERHARDT et G. FERRARA, *Nature*, 196, 1962, p. 665.
(4) L. TREVISAN, *Boll. Soc. Geol. It.*, 70, 1961, p. 435.
(5) G. COCCO et C. GARAVELLI, *Rend. Soc. Min. It.*, 10, 1954, p. 269.
(6) M. CHAIGNEAU et G. MARINELLI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3011.
(7) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 618.
(8) K. B. KRAUSKOPF, *Ec. Geology*, 59, n° 1, 1964, p. 22.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Paris*
et *Istituto di Mineralogia e Petrografia, Pisa, Italie.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur le « Valanginien » jurassien.* Note (*) de M. **Jacques Sornay** et Mme **Solange Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La révision des Ammonites du « Valanginien » jurassien conduit à admettre, pour les « calcaires roux », d'importants remaniements de faune et un âge hauterivien ou plus récent.

Le nom de Valanginien (ou Valangien) a été donné par Desor à un « étage à part, inférieur aux marnes de Hauterive et qui constitue à la fois l'équivalent de la limonite de Métabief, des calcaires jaunes inférieurs de la Chaux de Fonds, et des bords du Doubs et probablement aussi, des calcaires jaunes des bords du lac de Bienne » ([1]).

Ce terme a été ensuite attribué à toutes les formations comprises entre le Purbeckien et les marnes d'Hauterive.

Classiquement, le « Valanginien inférieur » comprend, à la base une formation de calcaires plus ou moins oolithiques et de marnes, et au sommet la série calcaire du « marbre bâtard ».

Le « Valanginien supérieur », qui correspond au Valanginien *s. s.* ([1]), présente à la base la mince et irrégulière formation des « marnes d'Arzier », puis celle plus importante des « calcaires roux », et enfin, au sommet, la « marne à Bryozoaires » ou le « calcaire à *Alectryonia rectangularis* ».

Les « calcaires roux » contiennent souvent de la limonite répartie irrégulièrement, mais de préférence à leur sommet. Dans certaines régions, la concentration en limonite devient telle que ce niveau a été exploité au siècle dernier, particulièrement à Métabief (d'où son nom de « limonite de Métabief »).

Le « Valanginien inférieur » fut mis en synonymie avec le Berriasien par de nombreux auteurs. La citation ([2]) de *Hoplites euthymi* Pict. dans le « marbre bâtard » vint appuyer ce parallélisme.

P. Donze a montré récemment que le Purbeckien du Jura correspondait à la majeure partie du Berriasien des chaînes subalpines, et que, localement, il commencerait même dans le Tithonique. Les premiers niveaux du « Valanginien », calcaires oolithiques et marneux seraient encore berriasiens ([3]). Cette hypothèse appuyée principalement sur l'étude des Ostracodes, vient d'être reprise, sur les mêmes bases pour la région de Bienne ([4]).

Les Ammonites sont très rares dans les niveaux inférieurs du « Valanginien » jurassien; elles furent par contre trouvées en plus grand nombre, bien que souvent mal horizontées, dans la partie supérieure de « l'étage ». Leur révision et l'étude de nouvelles formes récoltées récemment, apportent des données intéressantes qui font l'objet de cette Note.

L'aspect des formes du « Valanginien » inférieur est peu caractéristique, mais il se distingue toutefois nettement de celui des individus provenant

de la « limonite » ou des marnes hauteriviennes, dont le remplissage et la gangue ne laissent aucun doute sur l'origine.

1° Les deux Ammonites qui ont fait admettre à Baumberger la présence du Berriasien marin dans le Jura ne sont pas berriasiennes. Ces deux formes qu'il a finalement (5) placées dans le groupe des *A. euthymi* (Pict.), sont des *Acanthodiscus* hauteriviens, comme le pensait déjà Mazenot (6). L'un provenait de la base des « calcaires roux » de Twann et l'autre « Wahrscheinlich aus den Berriaskalken » du même secteur. Toutefois, cette dernière forme pourrait, à notre avis provenir de la base des « calcaires roux ».

L'Ammonite trouvée dans le « Valanginien inférieur » de Vigneule et considérée (3) comme « *Hoplites* cf. *hystrix* Phillips » est peu comparable à cette espèce. Sa cloison est, de plus, celle d'un *Acanthodiscus*. On pourrait plutôt la rapprocher de la forme rare de l'Hauterivien inférieur des Basses-Alpes : *Acanthodiscus alpino-jurensis* Kil. et Reb. (7).

2° Deux formes de la « limonite » de Twann déterminées par Baumberger [(2), (3)], comme *Hoplites* aff. *dalmasi* Pict. ont été ensuite considérées par cet auteur (5), comme une espèce nouvelle de *Platylenticeras* : *P. helvetica* (Baumb.) En fait ces deux spécimens, très abimés, ne sont sûrement ni des *Platylenticeras*, ni des *Dalmasiceras dalmasi* (6); leurs cloisons, déformées par l'usure, sont inutilisables. Il peut cependant s'agir de *Dalmasiceras*.

3° En faveur de la présence d'éventuels témoins de Berriasien, il faut ajouter que les collections du Musée de Lausanne renferment un fragment d'Ammonite provenant de la « limonite de Rusel, près Vigneule », non déterminable, mais évoquant un *Spiticeras* ou un *Dalmasiceras*.

4° *Thurmaniceras thurmani* (Pict. et Camp.), provenant de la « limonite » de la région de Twann, indique le Valanginien inférieur.

5° *Saynoceras verrucosum* (d'Orb.), récoltée dans la « limonite » de Valangin (8) justifiait l'attribution de cette formation au Valanginien supérieur.

6° Le groupe de *Platylenticeras*, récemment étudié par Kemper, est bien représenté dans la « limonite » des régions de Nozeroy et Sainte-Croix [*Pl. heteropleurum occidentale* (Sayn), *Pl. gevrilianum* (d'Orb.), *Pl. gevrilianum exile* Kemp., *Pl. marcousianum* (d'Orb.), *Pl. triangulare* Kemp. (9)]. Il indique un âge valanginien moyen et même, plus précisément, la partie inférieure du Valanginien moyen, au sens boréal [(9), (10)], c'est-à-dire la base de la zone à *Kilianella roubaudi* ou Valanginien inférieur au sens méditerranéen.

7° A Lamoura (Jura), la base du dernier banc contenant de la limonite a livré plusieurs exemplaires de *Leopoldia* aff. *biassalensis* Karak que Baumberger considérait comme caractéristique du « calcaire à *Alectryonia rectangularis* » mais qui est connu aussi dans l'Hauterivien inférieur (11).

Ce niveau, épais de 2 m, supporte directement un banc de calcaire à nombreux fossiles triturés (Lamellibranches, Brachiopodes, Échinodermes) classiques des « marnes d'Hauterive ». Il repose sur un complexe formé de calcaires roux pauvres en limonite et de calcaires marneux bicolores. Les *Alectryonia rectangularis* Roemer abondent dans cette formation.

Conclusion. — Dans la région de Bienne, les deux formes du « marbre bâtard », citées par Baumberger ([5]), sont probablement (*cf.* restrictions plus haut) des *Acanthodiscus*. La « limonite » y contient des formes d'âges divers : Berriasien probable, Valanginien inférieur certain, ainsi que Valanginien supérieur et Hauterivien.

Les *Acanthodiscus* sont actuellement considérés comme apparaissant à l'Hauterivien. A moins d'envisager une plus grande extension verticale de ce genre, il faut donc, en supposant que l'*Acanthodiscus* du « marbre bâtard » a été bien localisé, admettre qu'au moins une partie du « marbre bâtard », probablement, et les « calcaires roux », certainement, sont hauteriviens ou plus récents dans la région de Bienne.

A Lamoura, le « calcaire à *A. rectangularis* », qui contient encore de la limonite est d'âge valanginien supérieur à hauterivien.

La « limonite » du Crétacé du Jura est donc caractérisée par d'importants remaniements de faunes et probablement par des condensations de zones. De plus, elle semble ne pas être un niveau isochrone, car, si dans la région de Bienne elle est hauterivienne, dans celle de Nozeroy, elle n'a livré jusqu'ici que des fossiles du Valanginien inférieur.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) E. DESOR, *Bull. Soc. Neuch. Sc. nat.*, 1853, p. 172-183.
([2]) E. BAUMBERGER, *Wissenschaft. Beil. Bericht. Töchl. Basel*, 1900-1901, 44 pages.
([3]) P. DONZE, *Trav. Lab. Géol. Lyon*, nouv. série, n° 3, 1958, 221 pages.
([4]) CH. HÄFELI, *Ver. Schweiz. Petr. Geologen*, 31, 1964, p. 33-38.
([5]) E. BAUMBERGER, *Mém. Soc. Pal. suisse*, 30 à 36, 1903 à 1910.
([6]) G. MAZENOT, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 18, n° 41, 1939, 194 pages.
([7]) W. KILIAN et P. REBOUL, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1915, p. 223-288.
([8]) E. BAUMBERGER et H. MOULIN, *Bull. Soc. Neuch. Sc. nat.*, 26, 1898, p. 151-210.
([9]) E. KEMPER, *Beih. Geol. Jh.*, 47, 1961, 195 pages.
([10]) E. KEMPER, *Verlag Heimat. Grafschaft.*, Bentheim, 1963, 91 pages.
([11]) W. KILIAN, *Lethœa geognostica*, Stuttgart, 1907-1913, 398 pages.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum*
et *Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne*,
8, *rue de Buffon, Paris*, 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *L'âge des formations volcano-sédimentaires de la caldera de Maure-Vieille (Estérel).* Note (*) de M. **Marc Boucarut**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les formations volcano-détritiques de la caldera de Maure-Vieille ont été attribuées jusqu'alors au Permien inférieur. La découverte de fragments de pyroméride, de rhyolite et de tufs ponceux dans ces niveaux permet de les considérer comme d'âge permien terminal. Il s'agit donc ici d'un comblement postérieur à la formation de la caldera.

La caldera de Maure-Vieille représente, avec le cap Roux, les deux centres éruptifs principaux de l'Estérel.

A. Michel-Lévy [1] donne de très bonnes coupes et d'excellentes observations pétrographiques sur cette caldera, mais l'auteur voyait simplement dans cet appareil volcanique des intrusions sous forme de dykes.

P. Bordet [2] reprend par la suite la stratigraphie du Permien de l'Estérel, pour laquelle il désigne les différents niveaux sédimentaires et volcaniques par des lettres accompagnées d'astérisques chiffrés; conservons cette nomenclature.

Quant au cirque de Maure-Vieille, il le décrit comme une caldera dont la périphérie est presque entièrement constituée par une pyroméride dite « R^4 », et dont la dépression centrale est occupée par des arkoses et des tufs du Permien inférieur.

Nous avons repris la question de l'âge de ces formations, dévastées par des incendies récents, et pouvons présenter les données nouvelles suivantes :

1. Du côté interne de l'anneau de pyroméride, l'appareil volcanique ne recouvre jamais en discordance les sédiments emplissant le fond de la cuvette; bien au contraire, chaque fois que le contact est visible, il est vertical.

2. En de nombreux endroits (*fig.* 1) des fragments de pyroméride « R^4 » se trouvent contenus, soit dans les arkoses blanches, soit dans les passées conglomératiques associées aux tufs basiques. Ces deux formations sont donc postérieures à la mise en place de la pyroméride, et appartiennent à la « Trilogie supérieure » de P. Bordet.

3. A l'appui de cette constatation on peut remarquer que les gisements les plus importants de galets ou fragments de pyroméride « R^4 » se trouvent à la périphérie de la cuvette interne, il semble donc qu'ils proviennent d'éboulements ou de ravinements des parois abruptes de la caldera.

D'autre part on trouve associés à ces galets de pyroméride des fragments de « R^3 », mais ceux-ci sont plus rares et localisés dans la partie Sud de la dépression.

4. Quant au matériel cristallin, il est surtout très abondant dans la partie nord de la cuvette aux environs immédiats des ruines de Maure-Vieille. On y trouve des galets de gneiss, de leptynites, d'aplite, de pegmatites et de granites provenant manifestement du socle cristallophyllien du Tanneron tout proche (3).

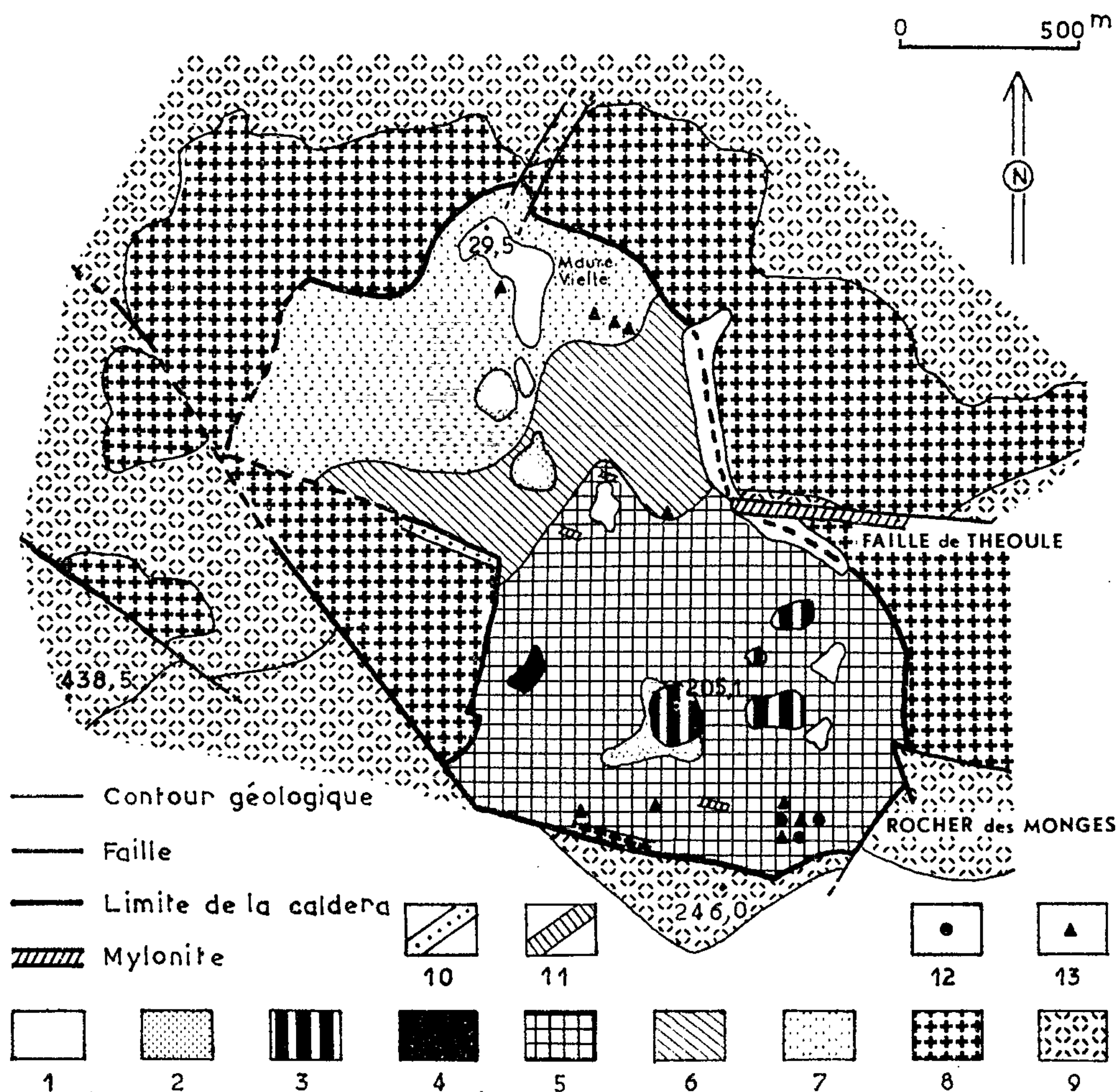


Fig. 1 à 13.

Caldera de Maure-Vieille.

1, alluvions; 2, éluvions; 3, rhyolitoïde « R7 »; 4, marnes et grès; 5, tufs basiques; 6, faciès de transition entre les tufs basiques et les arkoses blanches; 7, arkoses blanches; 8, pyroméride « R4 »; 9, tufs acides; 10, filon de fluorine; 11, filon de dolérite; 12, fragments de rhyolite « R5 »; 13, fragments de pyroméride « R4 ».

5. Au Sud de la caldera existent des entablements de tufs ponceux (rocher des Monges et point coté 246,0) qui sont contemporains de « R4 ». Ils dominent la dépression et leur faciès très particulier en fait un excellent niveau repère. On en trouve d'ailleurs des fragments dans les tufs basiques, au voisinage immédiat du rocher des Monges. Ici encore le transport

a dû être extrêmement faible, ce qui confirme bien qu'une partie de la caldera a été comblée par des éboulis.

6. En outre, certains accidents, tels que la faille de Théoule, s'arrêtent net contre les tufs; alors que dans la pyroméride ils donnent lieu à d'importantes mylonitisations. Il est donc impossible de considérer les tufs comme antérieurs aux laves acides.

Conclusion. — La découverte de fragments de pyroméride « R[1] » dans les arkoses blanches et les tufs basiques de Maure-Vieille, montre que ces formations n'appartiennent pas au Permien inférieur comme on le pensait jusqu'à présent; mais qu'elles datent du Permien supérieur.

En conséquence, il apparaît comme logique d'interpréter ces niveaux comme un remplissage volcano-sédimentaire de la caldera de Maure-Vieille; cette interprétation est d'ailleurs confirmée par l'origine ébouleuse ou torrentielle d'une partie du comblement et par la tectonique : en effet certains accidents (faille de Théoule) affectent la pyroméride et s'arrêtent net contre les tufs basiques.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) A. Michel-Lévy, *Bull. Serv. Carte géol.*, 21, n° 130, 1910-1911.

(2) P. Bordet, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1951 (*Thèse*, Paris).

(3) A. Lacroix, *Livre jubilaire, centenaire de la Société géologique de France*, 2, 1930, p. 431-472.

(*Laboratoire de Géologie générale de la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'âge de la transgression post-calédonienne dans le Sud de la Montagne Noire.* Note (*) de MM. **Marie-François Boulange** et **François Boyer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La détermination d'une faune nouvelle de Bryozoaires dans le Minervois conduit à rajeunir les terrains attribués auparavant au Caradoc-Ashgill dans cette région de la Montagne Noire. Ceci étend la durée de l'émersion calédonienne sans doute jusqu'à l' « aube » du Dévonien inférieur dans tout le versant méridional de ce massif, à l'exception des monts de Cabrières.

Une phase calédonienne précoce est connue depuis longtemps en Montagne Noire (1) : dans le Minervois, en particulier, des grès et des calcschistes fossilifères attribués au « Caradoc-Ashgill » (2) reposent en discordance sur des terrains d'âges variés, allant de l'Arenig au Cambrien inférieur. Vers le haut on passe à des calcaires en plaquettes considérés comme siluriens *pro parte* (« Gothlando-Dévonien » des auteurs) (2) et surmontés par les dolomies du Dévonien inférieur.

A. *Position des faunes dans la succession lithologique.* — Lorsque la série est la plus complète on observe les niveaux suivants sous les dolomies dévoniennes du Minervois :

6. Au sommet, calcaires dolomitiques noirs en bancs décimétriques, intercalés de lits minces d'argilites parfois rougeâtres, avec des niveaux de lumachelles à Entroques et Bryozoaires (10 m).
5. Calcaires gris noir en lits millimétriques, se débitant en plaquettes sonores à patine gris clair, riches en Entroques, avec Gastéropodes, Brachiopodes et Bryozoaires (100 à 200 m).
4. Calcaires cristallins noirs compacts en gros bancs, souvent riches en oolithes ferrugineuses et associés à des calcaires lumachelliques à Brachiopodes et Bryozoaires, avec des colonies de Favositidés en certains points (2 à 10 m) (3).
3. Calcschistes bruns (noirs en profondeur) à petits bancs et amandes de calcaires à Brachiopodes et Bryozoaires (20 à 40 m).
2. Grès fins souvent calcareux passant à des quartzites ou à des calcschistes gréseux (0 à 20 m).
1. A la base, grès grossiers et conglomérats, surmontés de minerai de fer oolithique et de schistes verts à oolithes chloriteuses, ou associés à des calcaires gréseux à colonies de Tabulés (0 à 5 m).

Le niveau 4 a fourni à M. Thoral une faunule d'affinité silurienne aux environs de Villeneuve-Minervois (2). Dans la même région, des Bryozoaires récoltés dans le niveau 2 ont été assimilés par F. Prantl (4) à des espèces ashgilliennes des gisements de l'Est de la Montagne Noire. D'autres Bryozoaires, rattachés par le même auteur à des formes plus récentes, sans doute dévoniennes (4), proviennent du niveau terminal 6; une récolte nouvelle faite sur le gisement de Limousis signalé par F. Prantl et M. Thoral, nous permet d'apporter cette précision lithostratigraphique.

Les Tabulés du niveau 1 n'avaient jamais été signalés dans la faune caradocienne de la Montagne Noire (5). Or les études inédites de J. Lafuste (6) sur nos échantillons, révèlent des formes nouvelles,

apparentées à des espèces connues dans le Silurien supérieur de Gotland. Sans vouloir attribuer une valeur stratigraphique absolue à ces Tabulés, il a paru nécessaire de reprendre la recherche et l'étude paléontologique des Bryozoaires qui avaient permis à M. Thoral et F. Prantl d'assigner un âge caradocien au niveau 3, situé plus haut que l'horizon à Tabulés, maintenant présumé silurien. Nous avons découvert de nombreux gisements fossilifères dans l'ensemble du Minervois. Ils viennent s'ajouter à ceux qui sont déjà signalés par M. Thoral. Un premier groupe de gîtes, placés dans les niveaux 3 et 4, se situe entre les vallées de la Clamoux (Villeneuve-Minervois) et de l'Orbiel (Lastours), avec, en particulier, les points fossilifères étudiés par F. Prantl. Un second groupe a été découvert à la limite du Minervois et du Pardailhan, au Nord-Est de Félines-Minervois, dans les collines de Saint-Peyre. Il s'agit, non seulement de gisements, mais aussi d'affleurements nouveaux ([7]), dans lesquels on reconnaît les niveaux 1, 2, 4 et 5. Les Bryozoaires ont été recueillis en abondance dans ces deux derniers horizons; le calcaire oolithique 4 contient ici de belles colonies de Favositidés.

B. *Données stratigraphiques nouvelles fournies par les Bryozoaires.* — Les gisements du Caradoc français contiennent des faunes variées mais apparentées entre elles, avec abondance des *Halloporidæ* et des *Monticuloporidæ* pour les Trépostomes, des *Ceramoporidæ* pour les Cyclostomes, des *Ptilodictyonidæ* pour les Cryptostomes.

Dans le Minervois, on n'a trouvé, ni *Halloporidæ*, ni *Monticuloporidæ*; des coupes dans les échantillons de la collection M. Thoral, provenant du gisement situé à 1200 m au Nord de Villeneuve-Minervois, montrent une faune très différente de celle de Glauzy, avec en particulier la présence du genre *Trachytœchus* Duncan. Ce gisement appartient au premier groupe défini plus haut. Dans l'ensemble des niveaux de ce groupe, on trouve à côté de *Fistulipora* assez fréquents, des représentants très abondants d'une espèce de *Fistuliramus* Astrova. Ce genre n'a pas été décrit dans des étages inférieurs au Ludlow (*Fistuliramus sinensis* Astrova) ([8]). Quelques spécimens du genre *Trachytœchus* Duncan se rencontrent aussi; or l'espèce la plus ancienne de ce genre, *Trachytœchus expandus* Ulrich et Bassler, est connue dans le Silurien supérieur ([9]).

Le second groupe de gisements (Saint-Peyre) contient, à côté de *Fistulipora*, de très nombreux fragments de *Cheilotrypa* et de *Fenestella*, deux genres pratiquement absents dans l'Ordovicien. L'un des fragments de *Fenestella* présente des zoécies à section basale pentagonale; ce type de section, selon Nekhoroshev ([10]), n'apparaît qu'à la fin du Silurien. Or ces fragments proviennent du niveau de calcaire oolithique 4, considéré jusqu'à présent comme la base du Silurien et non comme le sommet ([3]).

Ainsi les faunes de Bryozoaires du Minervois, dans les gisements attribués au Caradoc, indiquent un âge plus récent, au moins silurien supérieur, qui s'accorde bien avec celui des Tabulés du niveau sous-jacent.

C. *Conséquences paléogéographiques générales.* — Dans ce contexte stratigraphique nouveau, il serait tentant de donner au niveau oolithique à Favositidés une valeur paléogéographique particulière et d'en faire la limite Silurien-Dévonien, ce qui rangerait l'ensemble des calcaires en plaquettes dans le Dévonien inférieur. En fait, les faunes signalées ici ne sont pas assez caractéristiques pour écarter un âge totalement dévonien pour les horizons transgressifs post-calédoniens du Minervois. Quelle que soit l'hypothèse vérifiée en définitive, il est justifié de paralléliser dès maintenant ces formations avec celles du « mur quartzeux » et avec les faciès associés, qui constituent la base du Dévonien dans les monts du Saint-Ponais et de Faugères ([11]). Cette assimilation réduit notablement l'aire de transgression caradocienne dans le Sud de la Montagne Noire; elle la restreint en fait aux seuls monts de Cabrières, dont l'individualité structurale, bien mise en évidence par B. Gèze ([12]), se double ainsi d'une individualité paléogéographique nette qui permet de les rattacher au bassin Mouthoumet-Pyrénées. Dans ces régions, en effet, le Caradoc ([13]) est surmonté en continuité par les schistes noirs à Graptolithes du Silurien, alors que dans la plus grande partie du versant sud de la Montagne Noire, où ce dernier faciès est totalement absent, la transgression post-calédonienne s'est faite à « l'aube » du Dévonien ou un peu avant.

Sans remettre en cause l'existence de l'orogenèse calédonienne établie par B. Gèze (1949), le retour plus tardif de la mer oblige à reconsidérer l'attribution à la phase de Trondheim, fait par cet auteur sur la foi de l'âge caradocien des couches transgressives du Minervois. Or, malgré la disparition de cet argument direct, il paraît nécessaire de conserver cette phase à titre d'hypothèse plausible. En effet, dans l'aire de sédimentation des schistes à Graptolithes (Cabrières-Mouthoumet-Pyrénées), le Caradoc est conglomératique et nettement transgressif sur un substratum variable, alors que le passage du Silurien au Dévonien se marque au plus par une courte lacune du Ludlow supérieur et une sédimentation localement gréseuse ([14]). Dans l'aire voisine, des éléments de cette série quasi continue auraient dû être conservés au sein des structures attribuables à une éventuelle phase « ardennaise », sous l'« Infradévonien » transgressif ([15]). Ce n'est pas le cas. Plutôt que de recourir à un enchaînement complexe de surrections et d'érosions pour expliquer cette absence, nous nous en tiendrons en conclusion au schéma paléogéographique suivant.

Après l'émersion généralisée du Llandeilo, la mer caradocienne envahit le « paléo-détroit de Carcassonne », sans doute beaucoup plus large qu'aujourd'hui. Elle baigne au Nord une zone émergée en proie à l'érosion, cap avancé d'un grand « paléo-Massif Central », ou réplique méridionale insulaire d'un « noyau arverne ». A la période suivante, la pénéplanation calédonienne en voie d'achèvement ne livre plus que des éléments « biostatiques » (H. Erhart, 1956) à la mer silurienne fermée et peu profonde. Cette stabilité est brutalement rompue à la fin du Silurien par l'écho de

la phase ardennaise; il se produit un rajeunissement des reliefs en bordure d'une mer ouverte et largement transgressive sur le socle calédonien; les cailloutis et la cuirasse ferrugineuse démantelée de ce dernier vont alimenter une sédimentation néritique bien caractérisée par ses Polypiers, ses oolithes ferrugineuses et ses conglomérats. Le cycle sédimentaire conduisant à l'orogenèse hercynienne est alors définitivement installé.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) M. THORAL et B. GÈZE, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 891.

([2]) M. THORAL, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 16, 1938, p. 308-309.

([3]) Niveau signalé par M. THORAL, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 40, n° 199, 1939, p. 139-140. B. Gèze (1949) en fait la base du « Gothlandien » en Minervois.

([4]) F. PRANTL, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1415.

([5]) M. DREYFUSS, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 27, Mém. n° 58, 1948.

([6]) Laboratoire de Paléontologie du Muséum d'Histoire naturelle.

([7]) M. F. BOULANGE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, 1963, p. 34-40.

([8]) G. G. ASTROVA, *Sbornik Trydov. p. geol. i. paléont.*, 1960, p. 363.

([9]) R. S. BOARDMAN, *U. S. Geol. Surv., Prof. Pap.*, n° 340, 1960, p. 49.

([10]) V. P. NEKHOROSHEV, *Jzb. vses. geol. ras.*, 51, 1932, part. 17.

([11]) La même indétermination existe pour ces formations, dont la faune, mal conservée, indique le Silurien aussi bien que le Dévonien inférieur (*cf.* l'avis de G. DELÉPINE dans M. THORAL, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 38, n° 192, 1935, p. 224).

([12]) B. GÈZE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 29, Mém. n° 62, 1949; *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1241.

([13]) A. OVTRACHT, *Int. Geol. Congr. 21e session*, Norden, part. 12, 1960, p. 56-64.

([14]) A. OVTRACHT, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 59, n° 269, 1962, p. 233-245.

([15]) Terme provisoire proposé pour désigner les terrains transgressifs post-calédoniens en attendant leur attribution définitive au Silurien ou au Dévonien.

(*Abbaye Bénédictine Notre-Dame, Tournai, Hautes-Pyrénées*
et *Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Géologie appliquée,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Sur les discordances des âges obtenus par les méthodes au strontium et à l'argon.* Note (*) de MM. **Claude Allègre** et **Gil Michard**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les auteurs présentent un modèle permettant la discussion des discordances d'âges entre les méthodes au strontium et à l'argon. Parmi les cas où ce modèle s'applique, il est choisi un cas concret.

La multiplication des mesures $^{87}Rb/^{87}Sr$ et $^{40}K/^{40}A$ sur les mêmes matériaux a mis en évidence des discordances fréquentes entre ces deux couples chronométriques.

Généralement l'âge apparent $^{87}Rb/^{87}Sr$ est supérieur à l'âge apparent $^{40}K/^{40}A$. On interprète ceci en faisant intervenir une diffusion continue ou discontinue de l'argon.

Il arrive néanmoins assez souvent qu'à l'inverse l'âge apparent $^{40}K/^{40}A$ soit le plus grand, parfois d'une manière très nette. Ce phénomène n'a jusqu'à présent pas reçu d'explication satisfaisante ([1]).

Sans prétendre vouloir présenter une solution unique à cette question nous proposons ici un modèle permettant de progresser vers l'explication de ces discordances.

Hypothèse sur la nature du phénomène perturbateur. — Supposons que, postérieurement à sa formation, le minéral (ou la roche) ait subi une crise (brusque à l'échelle des temps géologiques) qui consiste en une altération chimique (vraisemblablement par voie de solutions aqueuses froides ou chaudes).

La masse d'argon ne sera guère modifiée. Au contraire, le potassium, le rubidium et le strontium seront lessivés.

Les quantités de ^{40}K et ^{87}Rb enlevées seront proportionnelles aux quantités de ^{40}K et de ^{87}Rb présents et en raison de la très grande similitude des propriétés chimiques et géochimiques de ces deux éléments on peut prendre le même coefficient de proportionnalité.

Pour le strontium, le mécanisme d'altération conduit sans doute à un effet isotopique, car le ^{87}Sr radiogénique n'occupe pas les mêmes sites cristallographiques que le ^{87}Sr initial. Ceci étant, on peut cependant admettre une proportionnalité du ^{87}Sr radiogénique lessivé au ^{87}Sr présent initialement.

Donc si nous appelons α la proportion de ^{40}K lessivé, les proportions de ^{87}Rb et ^{87}Sr radiogénique lessivés au même temps seront respectivement α et $C\alpha$, C étant un coefficient dépendant de la nature du lessivage et du minéral considéré.

En appelant $(^{87}Sr/^{87}Rb)_i$ et $(^{40}A/^{40}K)_i$ les rapports isotopiques au temps t_0 avant lessivage, et $(^{87}Sr/^{87}Rb)_f$ et $(^{40}A/^{40}K)_f$ les mêmes rapports

après lessivage,

(1) $$\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Rb}\right)_f = \frac{1 - C\alpha}{1 - \alpha}\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Sr}\right)_i,$$

(2) $$\left(\frac{^{40}A}{^{40}K}\right)_f = \frac{1}{1 - \alpha}\left(\frac{^{40}A}{^{40}K}\right)_i.$$

Discussion graphique à l'aide de la méthode Concordia généralisée. — L'un de nous a déjà montré quel parti on pouvait tirer de la méthode de discussion de Wetherill mise au point pour les couples uranium-plomb [(2), (3)].

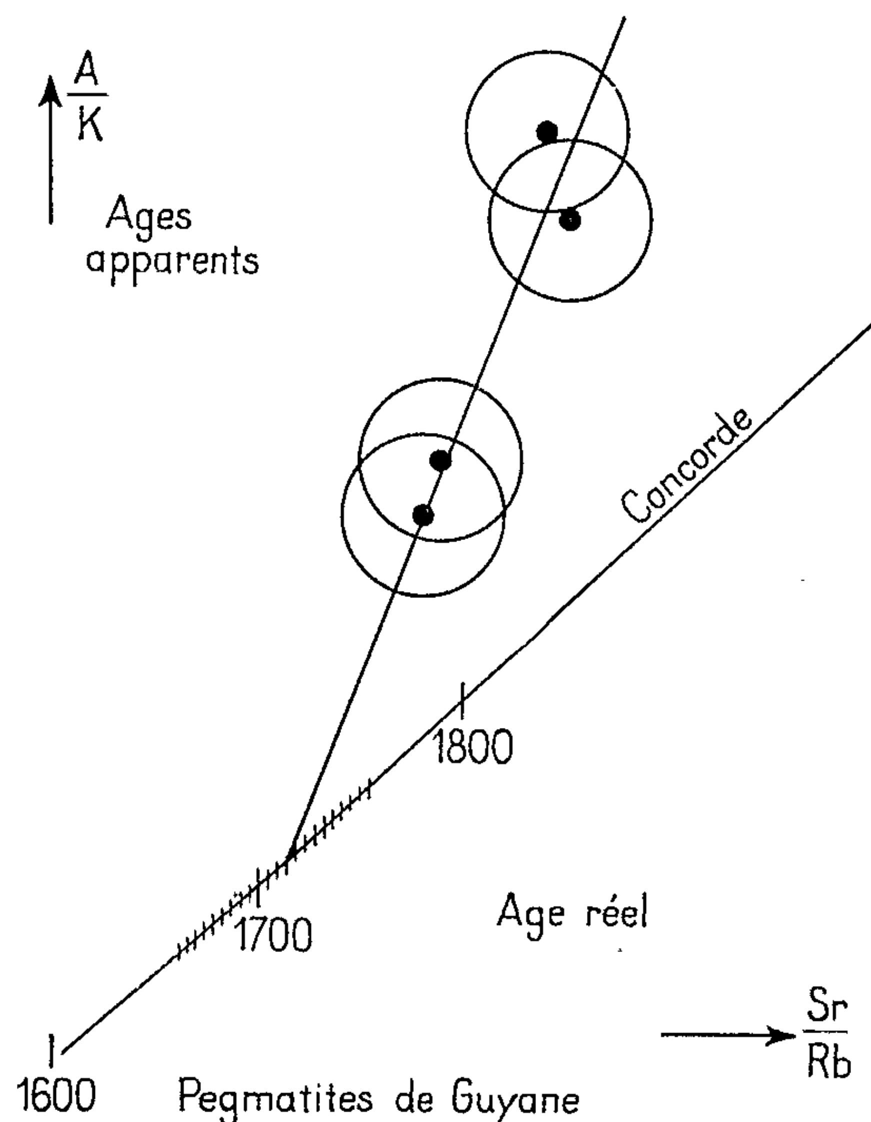
Considérons donc, dans un diagramme $^{87}Sr/^{87}Rb$, $^{40}A/^{40}K$ la courbe définie par les équations paramétriques :

$$\frac{^{40}A}{^{40}K} = \frac{R}{1+R}(e^{\lambda_K t} - 1) \quad \text{et} \quad \frac{^{87}Sr}{^{87}Rb} = (e^{\lambda_{Rb} t} - 1)$$

R étant le rapport d'embranchement;

λ_K la constance radioactive du potassium;

λ_{Rb} la constance radioactive du rubidium.



Cette courbe est le lieu des points représentatifs des âges $^{87}Sr/^{87}Rb$, $^{40}A/^{40}K$ concordants (Concordia). Lorsque les âges sont discordants le point représentatif est hors de la courbe.

Considérons un lot d'échantillons de même âge indemne de tout outrage. Le point représentatif évolue sur la courbe de concordance. En un temps t_0 il subit une crise telle qu'il a été défini ci-dessus, mais les divers compo-

sants du lot la subissent avec des intensités différentes (c'est-à-dire avec des α différents).

En conservant les mêmes notations on peut éliminer le paramètre α; entre les deux relations (1) et (2), il vient

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Rb}\right)_f = (1-C)\frac{\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Rb}\right)_i}{\left(\frac{^{40}A}{^{40}K}\right)_i}\left(\frac{^{40}A}{^{40}K}\right)_f + C\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Rb}\right)_i$$

Ceci montre que dans le diagramme ($^{87}Sr/^{87}Rb$, $^{40}A/^{40}K$) les points représentant les divers échantillons sont sur une même droite après la crise.

Examinons à présent l'évolution ultérieure des rapports

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Rb}\right) = \frac{1-C\alpha}{1-\alpha}\left(e^{\lambda_{Rb}t} - e^{\lambda_{Rb}(t-t_0)}\right) + \left(e^{\lambda_{Rb}t} - e^{\lambda_{Rb}t_0}\right),$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Rb}\right) = \frac{1-C\alpha}{1-\alpha}\psi_1(t, t_0, \lambda_{Rb}) + \psi_2(t, t_0, \lambda_{Rb});$$

de même,

$$\left(\frac{^{40}A}{^{40}K}\right) = \frac{1}{1-\alpha}\psi_1(t, t_0, \lambda_{Rb}) + \psi_2(t, t_0, \lambda_K).$$

En un temps t donné la seule variable étant α intensité de crise, on peut l'éliminer entre les deux équations :

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{87}Rb}\right) = (1-C)\frac{\psi_1(t, t_0, \lambda_{Rb})}{\psi_1(t, t_0, \lambda_K)}\left(\frac{A}{K}\right) + C\psi_1(t, t_0, \lambda_{Rb})$$
$$+ \psi_2(t, t_0, \lambda_{Rb}) + (C-1)\lambda_2(t, t_0\lambda_K)\frac{\psi_1(t, t_0, \lambda_{Rb})}{\psi_1(t, t_0, \lambda_K}.$$

Les points représentatifs des échantillons restent donc sur une droite à un temps t quelconque après la crise. Le temps t est d'ailleurs déterminé par l'intersection de la droite avec la Concordia; ce point correspond à $\alpha = 0$, c'est-à-dire à l'absence de crise.

Influence d'une seconde crise. — Cette crise peut être, soit du type perte d'argon, soit du type altérations qui vient d'être décrit.

Dans ce second cas, il est facile de voir que des échantillons ayant subi la première crise avec des intensités α_1, α_2, α_3, seraient atteints par la deuxième avec des intensités toutes différentes et que les points représentatifs ne resteraient pas alignés.

Si la crise est une perte d'argon, il s'introduit dans l'équation (2) un terme en $(1-\alpha^1)$, α^1 étant le coefficient d'intensité de cette crise qu'il est impossible d'éliminer avec la relation $^{87}Sr/^{87}Rb$, donc en général si les α^1 sont différents les points représentatifs ne restent pas alignés.

Exemples. — Dans la littérature nous avons rencontré un certain nombre d'exemples pour lesquels on trouve effectivement un alignement dans le diagramme ($^{87}Sr/^{87}Rb$), ($^{40}A/^{40}K$). Nous avons aussi pu calculer les âges réels (d'après notre modèle) correspondant à ces cas.

Voici à titre d'exemple les résultats des mesures sur les pegmatites de la Guyane publiés par B. Choubert ([4]) :

1	1780	1901
2	1785	1924
3	1840	2086
4	1850	2041

Ces quatre points s'alignent sensiblement sur une droite (*fig.*) qui coupe la Concordia au point $t = 1710.10^6$ ans et qui nous donne l'âge de cette famille de pegmatites.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

([1]) J. L. Kulp et J. Engels, *Discordances in* K/A *et* Rb/Sr *Isotopic Ages Radioactive Dating*, International Atomic Enegg Agency, 1963.

([2]) Wetherill, *Trans. Amer. Geophys. Jnion*, 37, 1956, p. 320-326.

([3]) C. Allègre, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4086.

([4]) B. Choubert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 631.

(*Groupe de Recherches géochimiques Louis Barrabé, Laboratoire de Géologie appliquée de la Sorbonne,* 191, *rue Saint-Jacques, Paris, 5e* et *Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Reims.*)

PÉDOLOGIE. — *Étude des mécanismes déterminant la stabilité structurale des sols.* Note (*) de M. **Jacques Concaret**, présentée par M. Jean Orcel.

L'un des problèmes essentiels de l'Agriculture concerne le comportement des agglomérats de terre au contact de l'eau. En effet, suivant leur résistance à l'humectation, la terre conserve ses propriétés meubles ou bien se transforme en une masse plus ou moins compacte.

Divers mécanismes expliquent ce comportement. L'un des plus importants fait appel aux forces capillaires développées par pénétration de l'eau dans les pores des agrégats. Ces forces exercent une pression sur l'air inclus dans les espaces libres. Lorsque les pressions internes ainsi réalisées sont supérieures aux forces de cohésion des particules de terre, la rupture des agrégats s'effectue par éclatement.

L'existence de ce mécanisme a été démontré par de nombreuses expériences. Le fait que des agrégats mouillés sous vide se détruisent beaucoup moins que s'ils sont humectés en présence d'air constitue un phénomène général. Le rôle de l'air est ainsi bien établi.

S. Hénin a schématisé les conditions de résistance par la formule

$$S = C - \frac{2A\cos\alpha}{r},$$

où C est la cohésion de la terre humide; A, la tension superficielle de l'eau; α, l'angle de raccordement sol/eau et r le rayon des plus gros capillaires.

Cette formule a pu être vérifiée qualitativement en faisant varier les différents facteurs qui y figurent. Toutefois, elle ne rend compte que de l'aspect statique du phénomène à l'équilibre et les conditions d'équilibre dépendent du volume d'air présent dans le sol au moment de l'éclatement.

Or, lors de l'humectation de l'agglomérat terreux, on peut prévoir que l'eau pénétrant dans les pores les plus gros peut chasser par les petits pores une partie de l'air inclus si un ménisque ne s'est pas immédiatement constitué à leur entrée.

Si la formule est valable, et les résultats déjà acquis semblent le confirmer, elle doit s'adapter à l'aspect dynamique en tenant compte de la façon dont l'air sera emprisonné.

Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons opéré en utilisant des solutions de plus en plus visqueuses réalisées en dissolvant du saccharose dans de l'eau.

Le tableau II résume les résultats obtenus pour des terres de composition granulométrique variée (tableau I).

Ces résultats montrent l'influence considérable de la viscosité du liquide. Cette propriété intéressant essentiellement les phénomènes dynamiques, met en évidence cet aspect du processus.

TABLEAU I.

Composition granulométrique des terres en expérimentation (en pour-cent).

	N° de la terre.						
	1.	2.	3.	5.	6.	7.	8.
Matière organique.	0,6	1,4	3,4	2,6	1,3	1,2	0,6
2 μ...............	29	16,3	60,7	62,9	47,9	35	21,4
2 à 20 μ..........	20,4	24,8	28,7	23,5	26	25,7	38,6
20 à 50 μ.........	42,4	45,5	1,8	5,7	18,3	22,6	33
Calcaire..........	0	0	1,4	0	0	0	0

TABLEAU II.

Pour-cent d'agrégats stables (*) pour sept terres traitées par des solutions de saccharose.

	N° de la terre.						
Viscosité (cP).	1.	2.	3.	5.	6.	7.	8.
1...............	11,1	14,3	55	78,6	72	53,2	31,7
1,7.............	15,7	22,4	71	80,4	76,5	58,5	39,7
5,2.............	28	42,5	85	86,4	85,5	73	58,4
14..............	45	65	–	88,8	88,5	79,6	64,6
24..............	54	74,5	95	89,3	89,8	82,7	67,9

(*) Les manipulations ont été exécutées sur des agrégats compris entre 1 et 2 mm. Les agrégats, imbibés brutalement par le liquide de traitement, ont été soumis à un tamisage (tamis de maille 0,2 mm) régulier (appareil de Féodoroff) dans ce même liquide. Après lavage et séchage, les agrégats restant sur le tamis permettent de calculer le pourcentage d'agrégats stables.

Nous avons, d'autre part, fait varier la viscosité en utilisant d'autres solutés et dans tous les cas son influence s'est manifestée.

Toutefois, la seule viscosité ne rend pas compte de tout le phénomène. Chaque soluté intervient par les modifications qu'il impose à la solution (tension superficielle en particulier) et par son action propre sur le sol qui se traduit par des variations de cohésion à l'état humide, variations qui paraissent spécifiques des solutés employés.

On est alors conduit à simplifier la formule de S. Hénin en écrivant

$$S = C - P_i,$$

où P_i, pression interne critique, est une fonction mettant en cause de nombreux facteurs dont il faut préciser le mode d'intervention. L'analyse expérimentale montre qu'il s'agit essentiellement de :

— la porosité des agrégats;

— la vitesse de pénétration dans les capillaires, elle-même fonction de la viscosité du liquide de traitement, de la tension superficielle de ce même

liquide, de l'angle de raccordement sol/liquide et du diamètre des plus gros et plus petits capillaires.

On remarquera que cette analyse du phénomène fait bien intervenir les mêmes données que la formule statique. Il appartiendra aux expériences actuellement en cours de montrer quelle forme on peut donner à cette relation qui tient compte de l'action des facteurs dynamiques et qui exprime donc plus fidèlement la réalité.

Ajoutons que l'observation directe d'agrégats plongés dans des solutions visqueuses permet de remarquer de petites bulles d'air qui s'échappent des agrégats. Bien que ce phénomène soit difficilement mesurable, il montre bien qu'il existe des pores dont l'orifice externe n'est pas obstrué par un ménisque liquide.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) S. Hénin, *Plant and Soil*, 1, n° 2, 1948, p. 167-178.

(*Laboratoire des Sols, C. N. R. A.,*
Étoile de Choisy, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.)

PÉDOLOGIE. — *Remarques sur le mécanisme de l'infiltration de l'eau non saturante dans un sol initialement sec.* Note (*) de M. **Alexandre Feodoroff**, présentée par M. Jean Orcel.

L'étude de la circulation de l'eau non saturante se justifie par l'importance de ce processus dans les phénomènes naturels, tels que l'infiltration d'une pluie dans le sol.

La tendance actuelle est de chercher à établir des formules permettant de prévoir le comportement de l'eau en extrapolant les équations générales relatives à la circulation de l'eau saturante (par exemple la loi de Poiseuille). Ces interprétations ne nous ayant pas paru pouvoir être appliquées à tous les faits observés, nous en avons repris l'étude expérimentale.

Dans ce but, des colonnes homogènes de terre, préalablement séchée et tamisée, ont été humectées goutte à goutte par leur surface. Pour chaque essai l'intensité de l'arrosage était connue et constante, mais pour chaque sol étudié les expériences ont été répétées avec des intensités variables. Dans la plupart des cas, l'eau était totalement absorbée sans former de lame à la surface de la terre. Suivant les circonstances, les opérations ont duré de plusieurs heures à plusieurs jours, la profondeur totale humectée variant de 15 à 60 cm.

Au cours de l'arrosage, on a déterminé visuellement la position du front d'humectation et calculé ensuite sa vitesse; lorsqu'il atteignait un niveau situé à quelques centimètres du fond du tube, l'arrosage était arrêté. Les colonnes de terre étaient alors découpées en tranches de 1 cm d'épaisseur et l'humidité mesurée sur chacune d'elles; on a déterminé ainsi la distribution de l'eau en fonction de la profondeur.

Les résultats font ressortir qu'au début de l'expérience la vitesse du front est décroissante avec le temps, puis devient constante dès que 2 à 10 cm de terre sont humectés. L'existence de ce deuxième régime représentant l'aspect le plus constant du processus a été mise en évidence par deux séries de travaux indépendants ([4]) ([1]).

On a souvent assimilé la pénétration de l'eau non saturante dans un milieu poreux, tel que le sol, à un phénomène capillaire ([2]).
Elle devrait pouvoir alors être représentée par l'équation suivante, tirée de la formule de Poiseuille :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{r^2\rho}{8\eta}\left(\frac{\psi}{z}+1\right),$$

avec z, distance du front à la surface; t, temps depuis le début de l'expérience; r, rayon du capillaire; ρ, poids spécifique du liquide; η, viscosité;

$\psi = (2\,A \cos \alpha)/r\,\rho$ = ascension maximale dans le tube capillaire de rayon r; A, tension superficielle du liquide; α, angle de raccordement solide-liquide.

Pour que cette équation puisse s'appliquer aux résultats expérimentaux où dz/dt (vitesse du front) est constant, il faut que le terme ψ/z soit négligeable par rapport à 1. Puisque dans nos essais z est compris entre 0 et 60 cm, ψ doit être petit. Mais alors le rayon du capillaire correspondant est grand et la vitesse calculée est élevée. Or, la vitesse réelle du front, mesurée au cours de l'expérience, est beaucoup plus faible.

Par exemple, pour $\psi = 15$ cm, $\cos \alpha = 1$ et des valeurs de z variant de 20 à 50 cm, dz/dt atteint 1,8 cm/s. Au contraire, pour les sols étudiés les vitesses du front maximales, obtenues avec les plus fortes intensités d'arrosage, sont de l'ordre de 0,01 cm/s. Pour des intensités plus élevées, il se forme un plan d'eau à la surface, mais la vitesse du front n'est pas accrue. Il s'agit donc bien d'une vitesse limite propre au sol. L'hypothèse capillaire simple est donc en contradiction avec l'expérience.

Des observations complémentaires permettent d'imaginer la façon dont se développe le phénomène étudié. Pendant l'infiltration, la distribution de l'eau dans le sol présente au-dessus du front une tranche d'environ 10 cm d'épaisseur, où l'humidité s'accroît de bas en haut. Cette tranche à fort gradient d'humidité est surmontée par une « zone intermédiaire », à humidité relativement constante, qui s'allonge au fur et à mesure que l'infiltration progresse. La couche de surface est souvent plus humide, sans être cependant saturée.

Des mesures réalisées par Marshall et Stirk [3] indiquent que dans la « zone intermédiaire » les tensions (ou ψ), mesurées pendant l'infiltration, sont effectivement faibles, de l'ordre de 10 à 20 cm et d'autant plus faibles que l'intensité d'arrosage est élevée. Ces résultats impliqueraient que le sol est dans tous les cas voisin de la saturation. Or, la détermination des profils hydriques montre que l'humidité des différentes zones varie beaucoup avec l'intensité. Pour les plus faibles (de l'ordre de 1 mm/h) l'humidité du front peut être inférieure à la capacité de rétention au champ et celle de la zone intermédiaire ne dépasse que de peu cette dernière valeur. Pour les intensités les plus élevées, voisines de la vitesse limite d'absorption à partir de laquelle il se forme un plan d'eau, le front n'est saturé qu'à 50 % environ et le remplissage de la zone intermédiaire n'excède pas 85 % de la porosité totale.

On peut déduire de ces observations que, d'une part, tous les pores du sol ne sont pas occupés par l'eau et que, d'autre part, ce sont les plus gros (correspondant aux faibles tensions mesurées) qui sont remplis en premier.

Tout se passe donc comme si, au niveau du front, l'eau non saturante progresse dans les pores les plus gros, sans que l'effet de succion capillaire de la terre sèche sous-jacente soit prédominant. A l'arrière du front, une

partie du liquide serait fixée, occupant progressivement des pores de dimensions de plus en plus faibles, jusqu'à ce que l'humidité atteigne une valeur constante dans la « zone intermédiaire ».

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) A. Feodoroff, *Étude expérimentale de l'infiltration de l'eau non saturante. Cas d'un sol initialement sec et d'un arrosage sans formation de plan d'eau en surface* (*Thèse*, en préparation).

(2) B. A. Keen, *The physical properties of the soil*, 1931, 1 volume, 380 pages, Longmans, Green and Co.

(3) T. Y. Marshall et G. B. Stirk, *Soil Sc.*, 68, nº 5, 1949, p. 359-370.

(4) J. Rubin, T. Steinhardt et P. Reiniger, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 28, nº 1, 1964, p. 1-5.

(Laboratoire des Sols, Insitut National de la Recherche Agronomique, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.)

GÉOCHIMIE. — *Hydrodynamique et teneur en tritium des eaux du bassin d'Évian (France).* Note (*) de MM. **Bernard Blavoux, Louis Glangeaud, Paul Lévêque** et **Philippe Olive**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La nappe d'eau d'Évian-Cachat a une vitesse d'écoulement qui peut être mesurée en utilisant le tritium comme indicateur. La vitesse en surface est inférieure à 100 m en 10 ans.

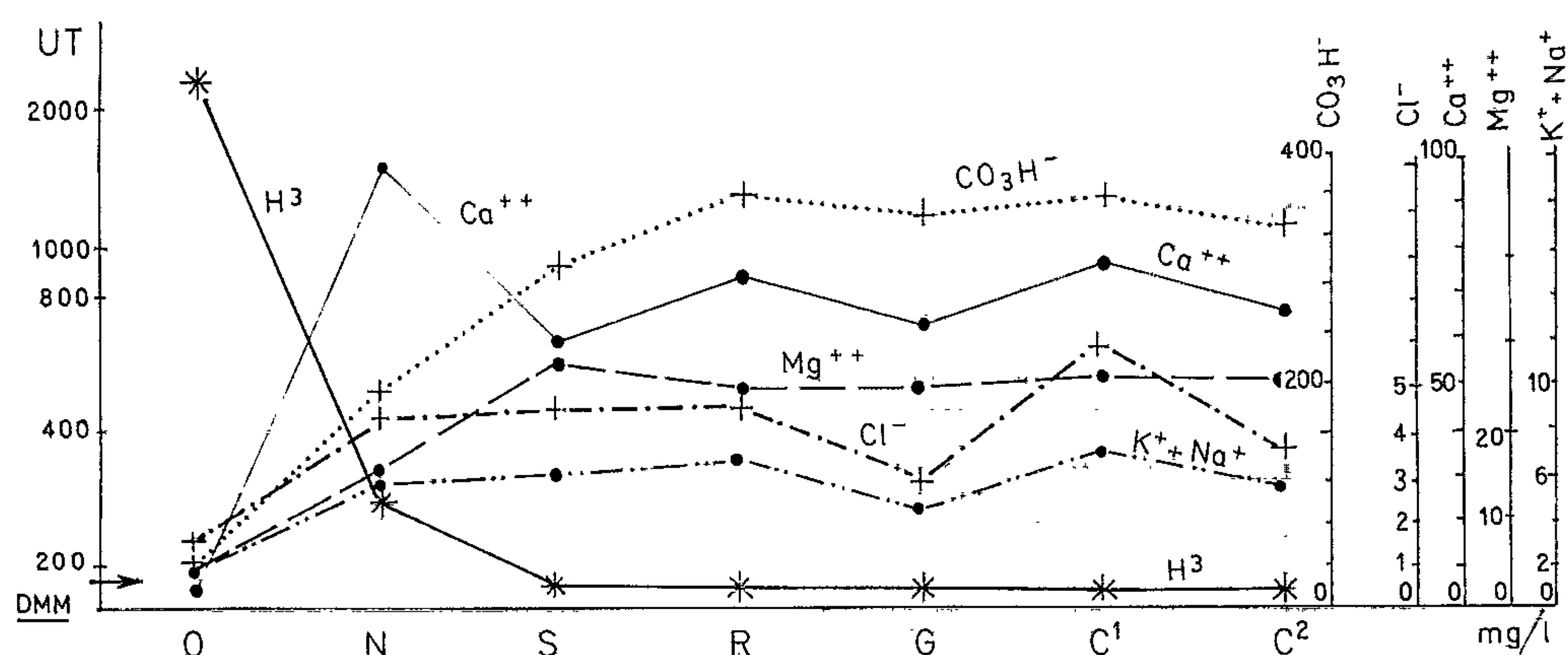
La détermination des bilans et, par conséquent, des possibilités d'exploitation de bassins versants alimentant les sources minérales a, jusqu'à ce jour, fait appel aux données traditionnelles de l'hydrologie superficielle, de l'hydrodynamique souterraine et de l'évaporo-transpiration. Dans le cas particulier du bassin versant alimentant la source d'Évian-Cachat, en plus du bilan classique, des études hydrogéologiques et géochimiques ont été entreprises pour définir notamment l'étendue et la puissance de la nappe aquifère, ainsi que les caractéristiques d'écoulement de l'eau.

1. *Structure.* — La détermination de la structure géologique a commencé par l'étude des affleurements [(1), (2)] et a été complétée par l'exécution des sondages carottés. Le premier situé à Scionnex (2,5 km au Sud d'Évian), partant de la cote 728 m, a atteint une profondeur de 215 m, en restant dans le Wurmien et le Rissien, sans toucher au socle constitué par les séries des Préalpes chevauchant la molasse. Deux nappes aquifères ont été traversées dans ce sondage : l'une vers 20 m, l'autre vers 90 m; le niveau statique de cette dernière était à la cote 666 m. Les autres sondages ont donné les résultats suivants : sondage (R) du parc de l'hôtel Royal (467 m), nappe atteinte à 60 m, niveau statique à 415 m; sondage (G) de la gare (410 m), nappe atteinte à 25 m, niveau statique à 417 m; sondage (C_2) en aval du griffon C_1 de Cachat (394 m), nappe atteinte à 20 m, niveau statique à 403 m.

La moraine constitue une couverture d'épaisseur variable couvrant les reliefs du socle molassique et préalpin, avec un pendage vers le lac. D'après les sondages sismiques effectués en bordure immédiate du lac (3), ce socle existe au bord du lac, sous 70 m de moraine. Le revêtement morainique de la colline, dont une description détaillée sera donnée ultérieurement, présente schématiquement trois séries : le Wurmien, un interglaciaire ou plutôt un interstadiaire, et une série inférieure probablement rissienne.

Une grande partie de ces séries est imbibée d'eau voire même saturée. La répartition horizontale et verticale de cette eau est très variable, ainsi que sa mobilité qui dépend de la granulométrie de la moraine très hétérogène d'une part, et de l'interglaciaire contenant des strates plus régulières et poreuses d'autre part. Ces couches de porosité différente, forment de vastes lentilles aplaties.

Les vitesses de circulation, très faibles dans les parties très fines, où la fraction inférieure à 40 μ est en moyenne de 45 %, peuvent devenir importantes dans les sables de l'interglaciaire où la teneur en éléments fins, inférieurs à 40 μ, peut descendre à 3 %. Il n'y a pas de séparation absolue des niveaux aquifères dans ce vaste ensemble. Ce type de gisement aquifère peut être comparé à une éponge qui contient une quantité d'eau très importante, à vitesse de circulation variable suivant les points et la pression. Le débit de la source d'Évian-Cachat, matérialise ainsi l'effet statistique du drainage d'une vaste section de cet ensemble spongieux, à la base de la colline. L'étude de la pluviométrie, du ruissellement, de l'évaporo-transpiration et des infiltrations a permis de définir le bilan hydraulique (objet de la thèse de l'un d'entre nous : B. Blavoux). Au cours



Répartition géochimique du tritium
et des éléments chimiques classiques dans les nappes de la colline d'Évian.
En ordonnée : teneur pour chaque élément avec échelle logarithmique pour le tritium; *en abscisse* : position des différentes nappes et sondages depuis le haut de la colline jusqu'à la source d'Évian-Cachat. Explications dans le texte.

d'essais, en 1964, le débit de la nappe d'Évian a atteint 3 m³/mn, sans dépression notable de celle-ci. Par ailleurs les caractéristiques physiques et chimiques des eaux sont d'une remarquable constance. La température est de 11°,6 ± 0°,2 en été comme en hiver. La même température, à 0°,5 près, a pu être mesurée dans les sondages. La résistivité (2 540 Ω) et les propriétés chimiques, enregistrées d'une façon quasi continue à la source, sont aussi très constantes.

2. *Géochimie.* — Les méthodes d'étude des bilans par des méthodes géochimiques spéciales ont été adaptées à ce type de gisement. Dans la figure ci-jointe, nous avons indiqué, pour les principaux éléments chimiques classiques, la composition de l'eau de pluie (O), de la nappe superficielle du sommet de la colline N et des nappes interglaciaires des sondages : S, Scionnex; R, Royal; G, Gare; C_1, source Cachat; C_2, aval de Cachat. Les nappes interglaciaires offrent une remarquable constance dans leur

composition chimique, qui est, d'après la classification de B. Ninard ([4]), bicarbonatée, calcique et magnésienne, comme la source Cachat. La composition chimique ne permet donc pas de séparer les nappes interglaciaires et de définir leur vitesse d'écoulement.

Aussi, nous avons été conduits à utiliser les isotopes stables pour essayer de mesurer cette vitesse. Toutefois, nous ne donnons ici que les résultats concernant le tritium (^3H), ceux concernant les isotopes stables de l'oxygène et le deutérium étant réservés à des travaux ultérieurs. Le tritium produit par l'explosion des bombes à hydrogène a une période de 12,26 ans. Il a été dosé par la méthode de scintillation liquide après un enrichissement isotopique par électrolyse. Il convient de rappeler qu'avant 1952, date des premières explosions des bombes à hydrogène, le niveau en tritium des eaux de pluie et des eaux de ruissellement ([5]) était compris en moyenne entre 10 et 20 unités tritium ([6]). Actuellement, à la suite des dernières explosions de 1961, certaines mesures de radioactivité en tritium, ont atteint en Europe, des niveaux de plusieurs milliers de UT (notamment résultats de l'Agence internationale de l'Énergie atomique de Vienne, de Heidelberg, et de Saclay). Les eaux de pluie de la région d'Évian ont montré des teneurs en tritium variant de 2 000 à 2 500 UT. La nappe superficielle (N) présente une teneur en tritium au voisinage de 300 UT, après un facteur d'enrichissement de 5. Par contre, la nappe glaciaire a une teneur en tritium mesurable (dose minimale mesurable : DMM) de 180 UT, après un facteur d'enrichissement compris entre 5 et 15. Dans le cas de la source Cachat, la teneur en tritium détectable (dose minimale détectable : DMD) est inférieure à 30 UT après un facteur d'enrichissement de 30.

On peut expliquer les variations de tritium dans les nappes, de trois manières : la première, la plus simple, est que l'eau d'Évian, est une eau antérieure aux explosions thermonucléaires, et seules, les nappes superficielles ont commencé à être vraiment atteintes par l'onde de l'eau tritiée. La deuxième hypothèse admettrait l'arrêt du tritium par adsorption à l'intérieur des sédiments. Elle paraît devoir être rejetée d'après les travaux récents (K. O. Münnich, J. C. Vogel) et quelques études en cours. Même s'il existait une faible adsorption, elle ne suffirait pas à expliquer une répartition aussi variable du tritium dans les nappes d'Évian.

Il est donc probable que les vitesses moyennes d'écoulement de ces nappes à travers le complexe glaciaire vers la source Cachat, sont très faibles. Dans le sens vertical, cette vitesse serait au maximum de 100 m en 10 ans dans la moraine supérieure et probablement plus grande dans l'interglaciaire.

La troisième hypothèse supposerait que la source Cachat et les nappes de la colline sont alimentées en partie par des nappes profondes, venant du tréfonds préalpin. A cela s'opposent deux faits : le premier est que le bilan hydraulique montre que la quantité d'eau de pluie qui s'infiltre

est nettement supérieure au débit de Cachat et des autres sources connues dans la région. D'autre part, la constance géochimique de toutes ces nappes s'oppose à des venues d'eaux profondes qui auraient des compositions nécessairement plus variées.

Ainsi, l'écoulement des nappes aquifères dans un tel type de terrain doit être caractérisé par des vitesses relatives très différentes. Il ne s'agit donc pas là, ni d'une nappe captive du type classique, ni d'une nappe phréatique à niveau libre, mais d'un système glaciaire complexe à structures lenticulaires (*type Évian*).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) E. GAGNEBIN. *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 59, n° 243, 1937.

(2) M. BURRI, *Mem. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 13, 1963.

(3) L. GLANGEAUD. D. LEENHARDT et C. SERRUYA, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1752.

(4) R. FABRE, B. MINARD et M. BESANCON, *Ac. Nat. Médecine*, 24, n° 10, 1961, p. 568-571.

(5) C. W. CARLSTON et L. L. THATCHER, *Geological Surv.*, Report STI/PUB/39, I. A. E. A., I/75-81, 1962.

(6) Une unité tritium (1 UT) correspond à une teneur de 1 atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène.

(*Centres de Recherches géodynamiques de Thonon-les-Bains Faculté des Sciences de Paris* et *Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Le problème de terminologie botanique : herbes-plantes, dans l'œuvre d'Adanson : une conception scientifique nouvelle.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans l'œuvre systématique d'Adanson, Plante est devenu le terme fondamental de la Botanique. Herbe est presque inexistant dans le tome I des *Familles des Plantes* et moins fréquent qu'on ne l'attendrait dans le tome II. Mais ce sont, en fait, les Familles qu'étudie Adanson et les plantes n'y paraissent presque qu'en fonction des familles qu'elles constituent.

C'est sans doute dans l'œuvre d'Adanson qu'il est préférable de chercher un témoignage du sort des mots herbe et plante, pour le milieu du XVIIIe siècle. Certes Adanson est un peu en marge de la société scientifique française. Sa réaction d'esprit indépendant au sujet de ce problème est pourtant en accord avec celle de ses contemporains; c'est dans ses *Familles des Plantes* qu'il est intéressant de l'étudier.

1. L'Ouvrage comporte deux tomes : Le premier est une Introduction en trois parties qui sont, avec son orthographe originale : 1. la *Préface istorike de la Botanike*; 2. la *Table cronologike des Auteurs de Botanike*; 3. les *Résultats des expériences les plus modernes sur l'organisation, l'anatomie et les facultés des Plantes*.

Ce tome a été ici l'objet d'une étude partielle. Sur les 491 pages du volume, ont été choisies 120 pages parmi les articles les plus propres à fournir les mots recherchés et surtout plante(s), herbe(s) et comme terme de comparaison : arbre(s).

Les résultats numériques sont les suivants :

	319 plante(s);	104 arbre(s);	20 erbe(s),
soit les rapports	16 ;	5 ;	1

Parmi les emplois faits du mot *herbe* par Adanson, il faut distinguer ceux qui lui sont imposés par les circonstances, dans des titres d'ouvrages, dans des tableaux relatifs aux classifications dues à des auteurs antérieurs. Il n'y a que 11 emplois qui relèvent vraiment de son texte à lui; 10 comportent l'énoncé du doublet fondamental herbe-arbre; par exemple (p. 35) : « les Erbes qui ont plus de moële ont aussi des vésicules plus grandes que les Arbres »; le seul emploi isolé est dans le chapitre consacré aux greffes (p. 72) : « on les enveloppe d'Erbe verte ou d'un linge umide ».

Le mot qui remplace le plus souvent herbe est *plante.* Il est des plus utiles parce qu'il étend le monde végétal jusqu'à ses limites. « Il y a des plantes qui n'ont pas 1/4 de ligne de hauteur et qui ressemblent à une fine poussière » (CCVI); herbe ne conviendrait pas. Arbre ne convient pas non plus pour certains géants du monde végétal, tels qu'une Légumineuse de 200 à 300 pieds de long qui est une liane qu'Adanson « a vue en Afrique ».

Arbre, pleinement utilisé par Adanson, est moins fréquent que *plante*. En effet, *plante* juxtapose deux emplois : l'emploi général, qui inclut arbres, herbes et le reste, et l'emploi particulier pour herbe dont il tient la place.

Le cas le plus net est celui où il écrit « plante herbacée » là où ses prédécesseurs eussent écrit herbe : « le port des Plantes dépend... de la proportion et diverse situation des branches pour les Arbres et des feuilles pour les Plantes erbacées » (CCIV). Mais c'est assez parcimonieusement que ce terme est utilisé par lui; plus fréquents sont plantes annuelles et plantes vivaces. *Plante annuelle* désigne nécessairement une herbe au sens de Tournefort, et c'est bien souvent aussi le cas de *Plante vivace*. Lorsqu'il parle de « nos jardins toujours fleuris de Plantes vivaces dont la fleuraison ne dépend pas de nous, come cele des Plantes anueles... » (p. 101), les plantes vivaces dont il s'agit, Pivoines, Iris, Œillets, Tulipes, etc. sont très généralement des herbacées.

Sans doute Adanson était-il particulièrement sensible au mot Plante qui fournissait au titre de son ouvrage. Il l'emploie jusqu'à neuf fois par page, au total environ un millier de fois dans le premier volume. Il ne craint pas les répétitions et négligerait presque de recourir à *végétaux* qu'il n'emploie pas plus de 25 fois au total dans ce volume. On remarquera que, tandis que Plante est presque toujours écrit par une majuscule, végétal a presque toujours une minuscule. Il n'est guère employé, et toujours au pluriel, qu'en contre-partie du mot animaux. Par exemple, « en sorte qu'il i a dans les véjétaux, come dans les animaux, des Espèces si petites, que l'œil ne les apperçoit souvant que par les masses qu'elles forment par leur assamblaje » (CXCIV). Mais cette opposition n'est pas constante et Adanson écrit très bien : « il i a dans certaines Plantes, comme dans les Animaux, des Familles entières où... » (CLI).

Plante, avec son sens moderne, ne fournit aucun dérivé : le verbe *planter* et les mots qui en dérivent n'ont par leur sens aucun rapport avec le mot *plante* au sens botanique. Au contraire, il y a, autour de végétaux, un cortège de mots apparentés dont use Adanson : *végétal*, adjectif, qui fournit la dénomination d'un des Règnes de la Nature; *végéter*, qui exprime l'idée de réaliser un développement continu que les conditions extérieures peuvent suspendre; *végétation*, mot de forme abstraite, qui a pour lui un sens presque concret : « Les nuits arêtent la végétation de l'Orge » (p. 124).

Dans ce premier tome, consacré à un exposé général, herbe est donc abandonné, tandis que arbre garde sa valeur; Plante a pris une importance plus grande. Il est devenu le mot fondamental de la Botanique, science des Plantes.

2. Le second tome des *Familles des Plantes* est d'un caractère tout différent : Adanson étudie tout à tour les 58 Familles qui sont « les 58 lignes 1ères de séparation, marquées par la nature dans la série

des 18 mille Espèces ou variétés de Plantes conues » (p. 1). La présentation qui se perfectionne au cours de l'Ouvrage en est assez uniforme : Introduction systématique. — « Figure », c'est-à-dire variations morphologiques. — Étude des organes : Racines, Tiges, ..., Fruit, Graine. — Qualités. Vertus. Usages. — l'ensemble variant de 1 à 10 pages suivant l'importance des familles. Sur les 308 pages de texte qu'accompagnent 200 pages de tableaux, plante(s) est employé 299 fois dont 253 au pluriel, tandis qu'herbe (une seule fois au singulier : « aucune herbe ») paraît 25 fois; arbre(s) 38; arbrisseau(x), 41 fois. C'est dans l'article Figure qu'à propos de chaque famille ces trois derniers termes peuvent être rencontrés : par exemple pour la Famille des Aparines (p. 140) : « Elle renferme des herbes, des arbustes, et des arbres. Les herbes sont annuelles ou vivaces par leurs racines; ... Les arbres et arbrisseaux sont pour la plûpart toujours verds... ».

On pourrait s'étonner, vu la fréquence du port herbacé, que le mot herbe ne soit pas plus employé : pour 12 Familles, herbe est remplacé par herbacé, épithète ou attribut de plantes (beaucoup de plantes herbacées ou Ces plantes sont herbacées); de plus, annuelle(s) est employé 31 fois et, à part 6 fois où il est associé à herbes, c'est plantes qu'il qualifie.

Plantes, au contraire, peut se rencontrer dans les diverses parties du chapitre consacré à une famille. Après le numéro de la Famille et le titre, français et latin (p. 390) : (L. FAMILLE. Les Mauves. *Malvæ*.), le chapitre commence par les mots : « Ces plantes tienent le milieu entre... ». Sur 58 familles, 16 fois « Ces plantes... » constitue le début de l'exposé; 16 fois aussi, c'est « Cette Famille » et 3 fois « Les plantes de cette Famille ». Ces indications suffisent à montrer le nouveau sens pris ici par Plantes au pluriel. Ces Plantes est l'équivalent exact de Cette Famille. La notion de famille, née de Magnol au début du XVIIIe siècle, marque deux succès essentiels avec Adanson, puis avec A. Laurent de Jussieu. Les plantes sont avec eux les éléments constitutifs d'une Famille et dans la langue d'Adanson, l'adjectif démonstratif *ces* vient précisément exprimer cette idée ?

Si l'on va au-delà des tous premiers mots, au chapitre tout entier cette indication se précise. Sur les 253 emplois de plantes au pluriel, 137 fois l'article démonstratif *ces* précède plantes; 70 fois « ces plantes » ou « toutes ces plantes » ou « la plupart de ces plantes » est sujet de proposition; 43 fois « ces plantes » est complément déterminatif. De plus, on ne rencontre pas moins de 20 fois l'expression équivalente : les plantes de cette Famille, qui fait un peu pendant au titre de l'Ouvrage : *Familles des Plantes*.

Mais chez Adanson, la Botanique n'est pas encore dégagée des marques que lui ont imposées ses origines médicales. Chaque chapitre s'achève sur : Qualités, Vertus, Usages. Et dans ce domaine aussi, les propriétés de la famille rapprochent étroitement aux yeux de l'auteur les plantes qui la composent. Pour les Renoncules, par exemple, importante famille où

Adanson énumère 24 genres (p. 456) : « Toutes ces plantes sont âcres. Par la combustion, elles rendent de l'alcali fixe; par la distilation, on en tire du nitre et du sel marin et alumineux » et pour les Titimales (p. 352) : « Les plantes de cette Famille rendent par incision un suc qui est blanc de lait dans la plûpart, et qui s'épaissit en gomme-résine ». Et de ces propriétés communes à une Famille, dérivent les vertus qu'Adanson lui attribue. Vertu est ici la traduction de *Vires* qu'inscrivaient dans la marge, avant la fin de l'article qu'ils consacraient à une espèce, les auteurs des XVIe et XVIIe siècles, aussi bien Brunfels et Fuchs que Jean Bauhin. Pour les Renoncules : « Elles sont caustiques ou vésicatoires, et purgatives ». Pour les Titimales : « les racines et les graines de la plûpart de ces plantes sont des émétiques ». Et avec 58 familles, nous trouvons 20 fois « ces plantes », 14 fois « elles » qui en est l'équivalent, 4 fois la restriction légère qu'apportent « la plûpart » ou « beaucoup de ces plantes », ou l'article possessif, « leurs feuilles ». A part 7 cas particuliers où l'auteur évoque seulement un genre ou une espèce, c'est à cette entité nouvelle qu'est la famille, que les propriétés, les vertus sont attribuées. Conformément au titre, dans l'œuvre d'Adanson, les plantes n'existent vraiment que comme constitutives de la Famille.

On aurait pu penser que, dans ce domaine de la médecine par les plantes, *herbe* qui a été, des siècles durant, synonyme de simple, allait encore conserver une place. Il n'en est rien; le mot n'est pas employé une fois avec ce sens. De même dans les usages des plantes, on attendrait sans doute le classique herbes potagères; on ne le rencontre pas une fois et dans le tome I il est écrit plantes potagères à plusieurs reprises.

Ainsi Adanson, qui subit l'histoire comme l'eut fait un botaniste quelconque, supprime herbe et lui substitue plante; mais sa personnalité s'exprime dans le sens qu'il donne au mot adopté : Les plantes l'intéressent en tant que constituant des Familles, dont les rapports recherchés lui fournissent sa vision personnelle du monde végétal.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) M. ADANSON, *Familles des Plantes*, Paris, 1763.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure des membranes du collenchyme* (1). Note (*) de M. **Jean-Claude Roland**, présentée par M. Roger Heim.

Étude des trois types de membranes d'une cellule de collenchyme de *Sambucus nigra* L. : 1° membranes tangentielles hypertrophiées et étirées; 2° membranes radiales soumises elles aussi à une appréciable croissance orientée mais restant minces et ménageant de nombreuses ponctuations; 3° membranes transversales minces et ponctuées mais peu soumises à l'auxèse.

Observation des modalités de leur établissement au cours de la différenciation cellulaire.

Les membranes des collenchymes ont déjà suscité différentes interprétations. Dressant l'historique de la question en 1955, Duchaigne (2) peut, en conclusion, les considérer comme « non stratifiées »; il rappelle d'autre part, que Tobler les a décrites comme « dépourvues de ponctuations ». Beer et Setterfield (3), seuls à notre connaissance, en ont abordé l'étude ultrastructurale; ils en montrent nettement la stratification mais leur attribuent un mode d'hypertrophie qui les opposent à tous les types connus d'édification membranaire : sur la paroi primaire se déposerait une première couche cellulosique puis, *entre les deux*, de nouvelles assises apparaîtraient, « le matériel précurseur diffusant dans l'intérieur même de la membrane à partir des plasmodesmes ». Nous avons, à cet égard, étudié différentes espèces. Nous présentons ici les résultats obtenus sur le *Sambucus nigra* L.

La tige de sureau présente, dans les premiers stades de son édification, huit cordons de collenchyme tangentiel dont les membranes épaissies sont remarquablement localisées et bien caractéristiques par leur aspect nacré en coupes, leur anisotropie particulière en lumière polarisée, leurs possibilités de déshydratation et d'hydratation, etc. La dissolution plus ou moins poussée des substances non cellulosiques permet cependant de révéler une stratification due au dépôt de cinq à dix couches non visibles normalement en lumière naturelle (*pl.* I, *fig.* 1-3).

Nous avons utilisé, en microscopie électronique trois moyens d'investigation : 1° Fixation au tétroxyde d'osmium ou au permanganate de potassium; 2° Test des substances pectiques, *in situ*, par incorporation de groupements carboxyles dans un complexe opaque aux électrons (4); 3° Mise en évidence des microfibrilles de cellulose après macération dans l'eau oxygénée acétique et inclusion dans le méthacrylate; les coupes ont de 300 Å à 3 μ d'épaisseur, le méthacrylate est dissous sur grilles, enfin, la cellulose est ombrée par vaporisation de chrome [(5), (6)].

Les membranes tangentielles sont celles qui se comportent de la façon la plus originale car elles subissent, pendant l'allongement de la tige, un étirement sensible alors que, *simultanément*, elles s'hypertrophient et participent au soutien des jeunes rameaux. Cette fonction mécanique est

assurée par le dépôt, sur la membrane primaire à texture entrecroisée, de fibrilles de cellulose disposées transversalement par rapport à la direction d'élongation principale; *elles sont très rapidement redressées par la croissance*. Ce phénomène se produit dès la mise en place du cordon de procollocytes et uniquement sur les arrêtes longitudinales des cellules, au début.

De nouvelles fibrilles cellulosiques sont déposées au bord du lumen. Comme les premières, elles ont initialement une orientation très oblique et, le plus souvent, en alternance avec celles qui les ont précédées. Puis, comme elles, elles subissent une réorientation verticale due à l'auxèse qui leur imprime la direction générale de la croissance de la tige. Finalement, elles se présentent toutes sensiblement parallèles les unes aux autres.

A mesure que de nouvelles couches sont édifiées au contact de la pellicule ectoplasmique, les plus anciennes sont repoussées vers la partie moyenne de la membrane pendant que les toutes premières formées se trouvent désorganisées (*pl.* I, *fig.* 4 et *pl.* II, *fig.* 1).

Ainsi au stade « fonctionnel » (rameaux jeunes), on peut distinguer dans la membrane collenchymateuse, à partir du lumen :

a. un mince territoire formé par deux ou trois assises de fibrilles récentes, plus ou moins obliques, et inversement orientées;

b. une importante région comportant cinq à dix couches de cellulose à texture parallèle et dense. Ces assises « majeures » ou « principales » ont chacune une épaisseur moyenne de 0,1 à 0,2 μ; elles correspondent à celles qui sont révélées en microscopie optique après dissolution des matières non cellulosiques. Les macérations les plus poussées et les coupes

EXPLICATION DES PLANCHES.

(Lu, lumen; C. R., cloison radiale.)

Planche I.

Microscopie optique :

Fig. 1. — Cordon de collenchyme de *Sambucus nigra* L. dans un entre-nœud en fin de croissance.

Fig. 2. — Coupe transversale dans la membrane hypertrophiée : *a.* Aspect en lumière naturelle; *b.* la même entre nicols croisés; *c.* coloration par le rouge de ruthenium.

Fig. 3. — Membrane macérée : *a.* début; *b.* stade plus avancé.

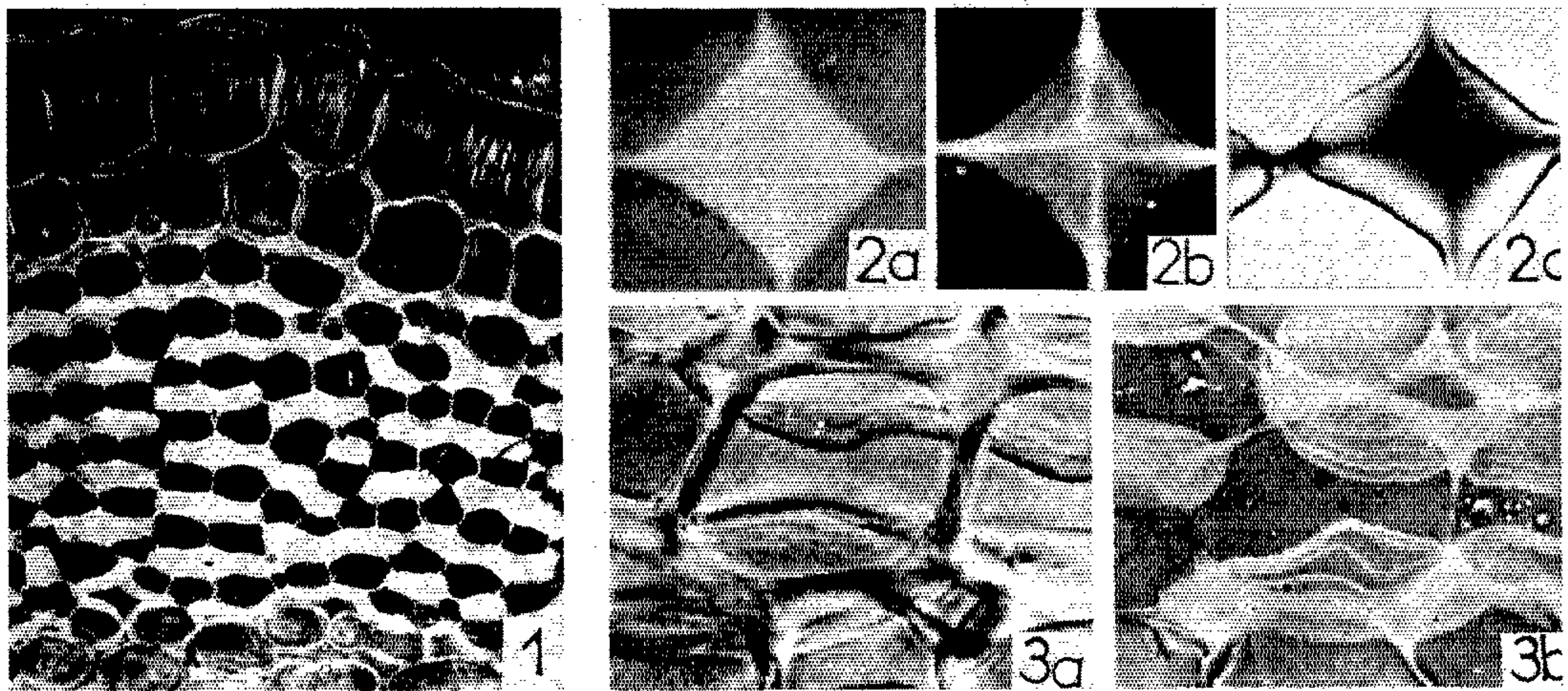
Microscopie électronique :

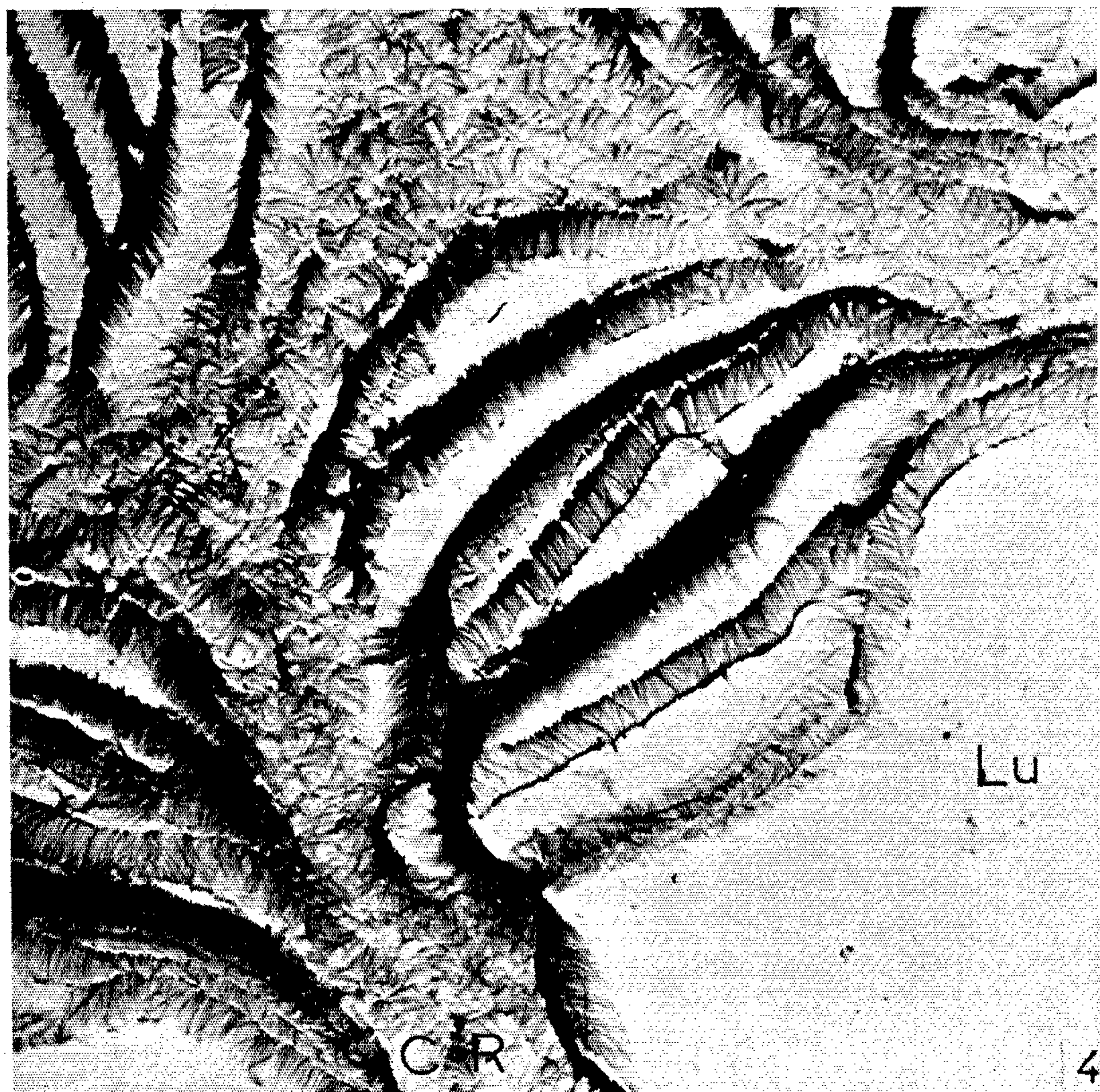
Fig. 4. — Aspect typique d'un angle après dissolution des substances non-cellulosiques et ombrage au chrome.

Planche II.

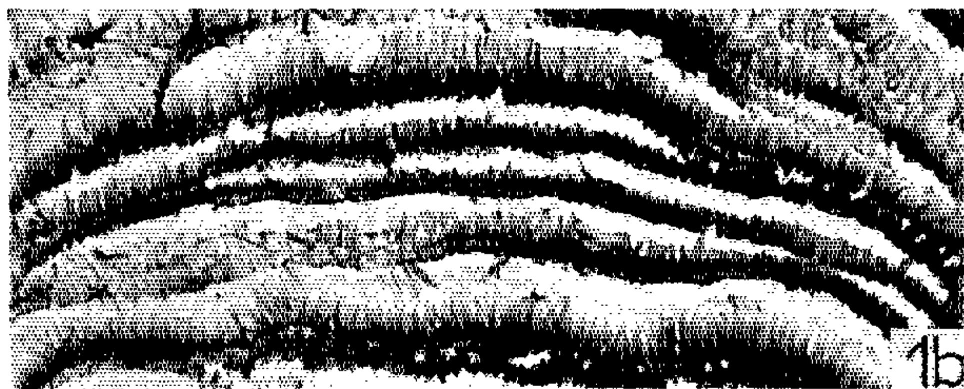
Fig. 1. — Membrane tangentielle : *a.* début de croissance; fibrilles de cellulose dont l'orientation oblique alterne d'une strate à l'autre; *b.* après croissance, les fibrilles sont redressées verticalement (= suivant l'axe d'allongement cellulaire).

Fig. 2. — Membrane radiale, stades successifs : *a.* entre-nœud de 0,5 cm; *b.* entre-nœud de 2 cm; *c.* entre-nœud de 11 cm; *d-e.* champs de ponctuations, rameaux adultes.


1
2a
2b
2c
3a
3b


Lu
CR
4

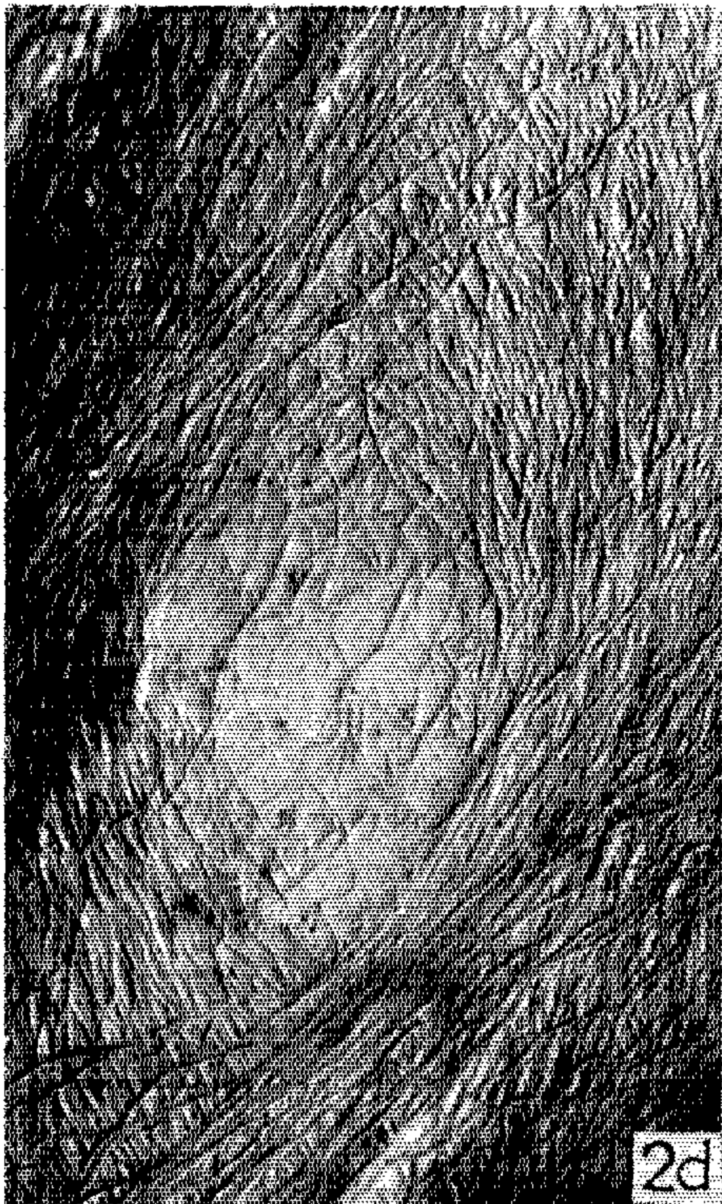

lu
1a

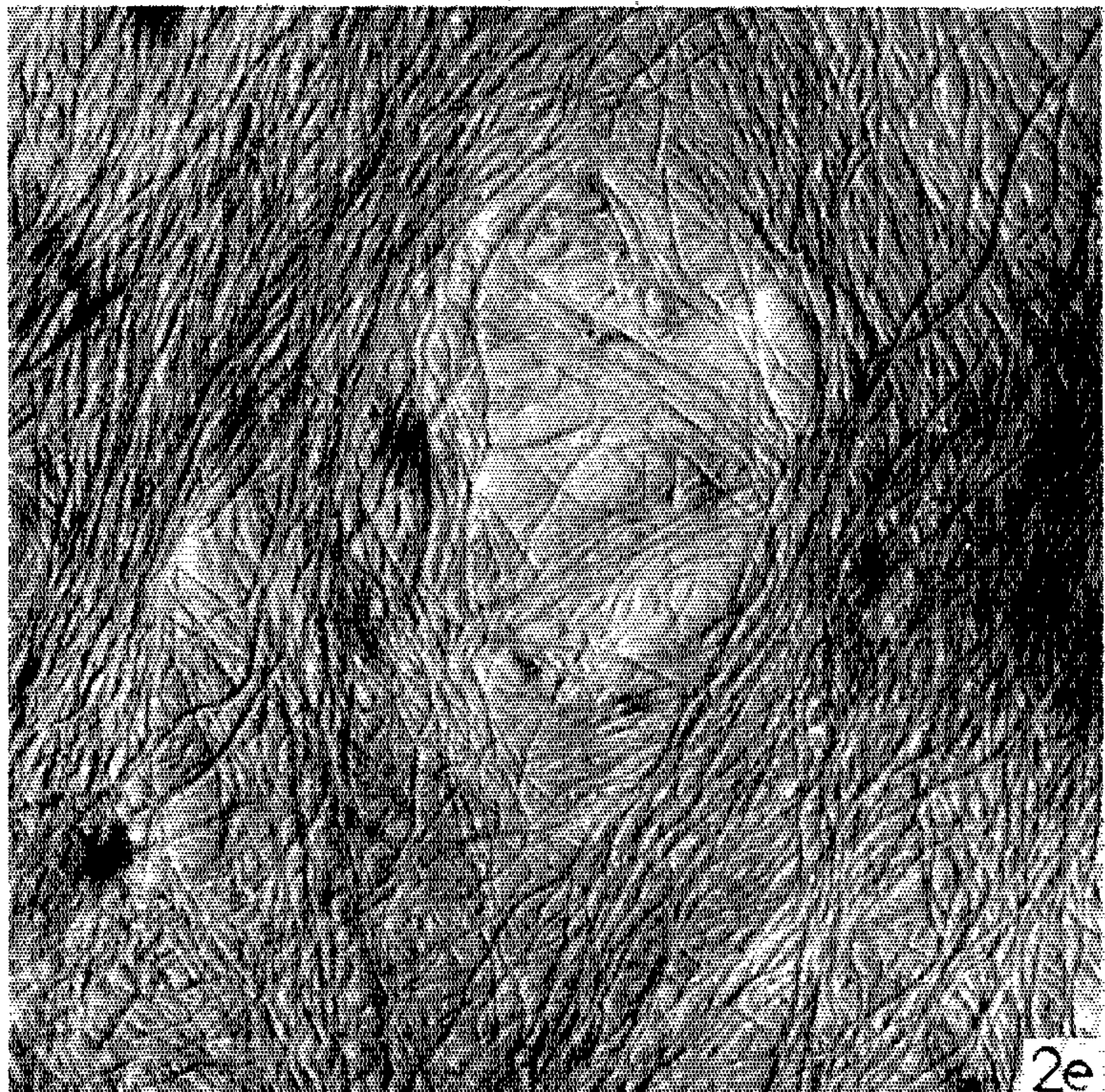

1b

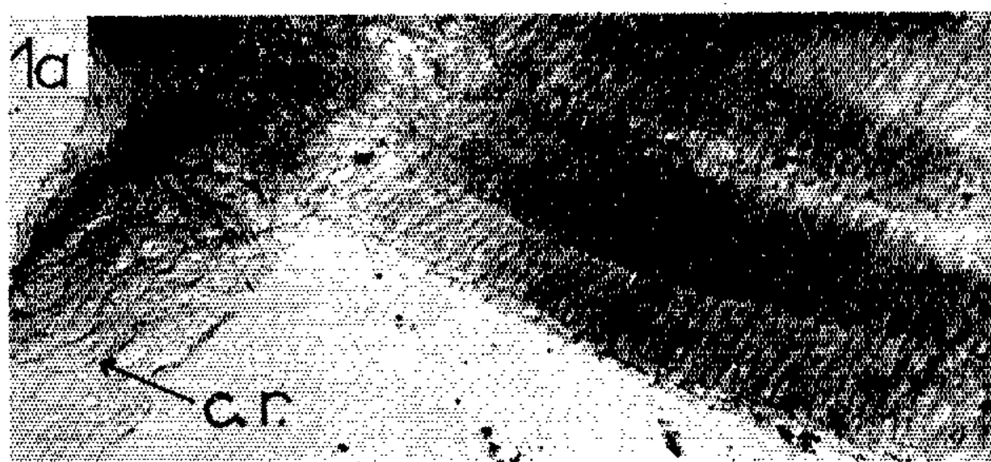

2a

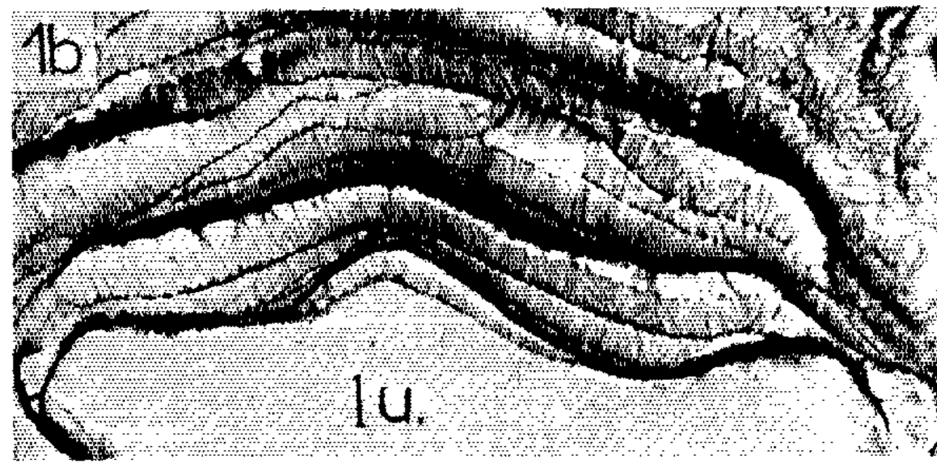

2b

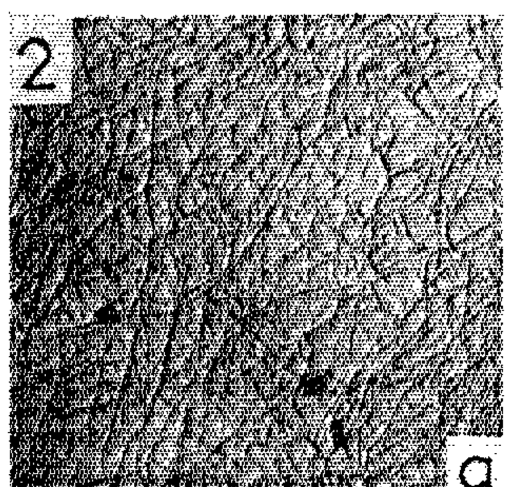


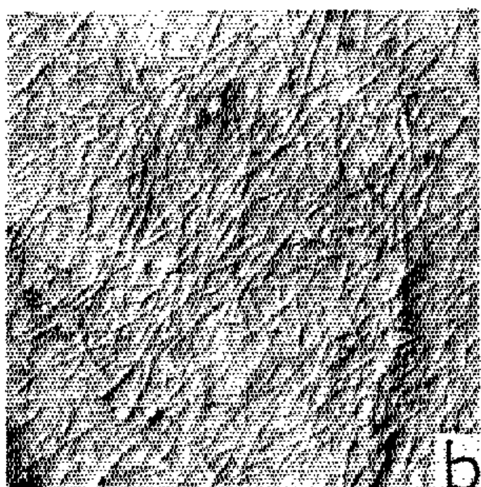

2d

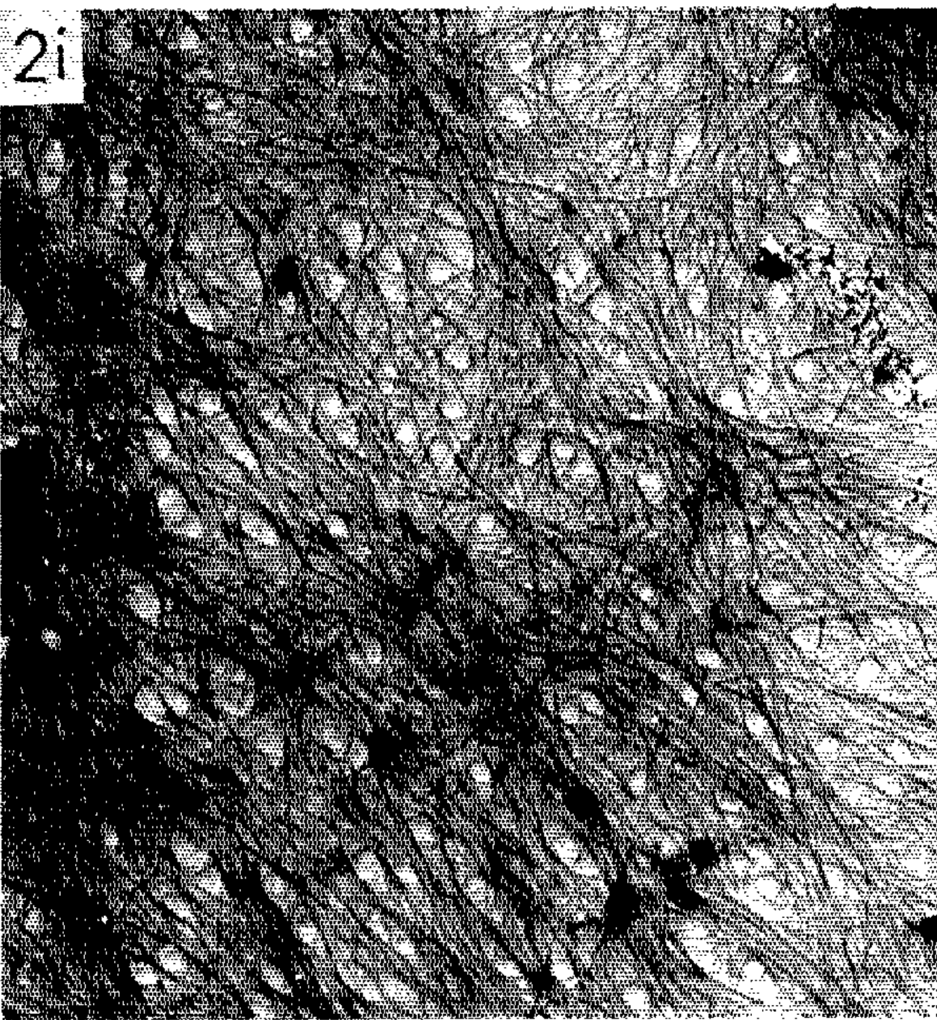

2e

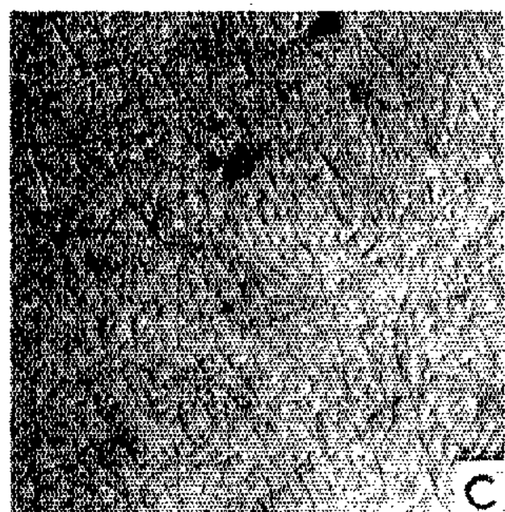

1a
a.r.

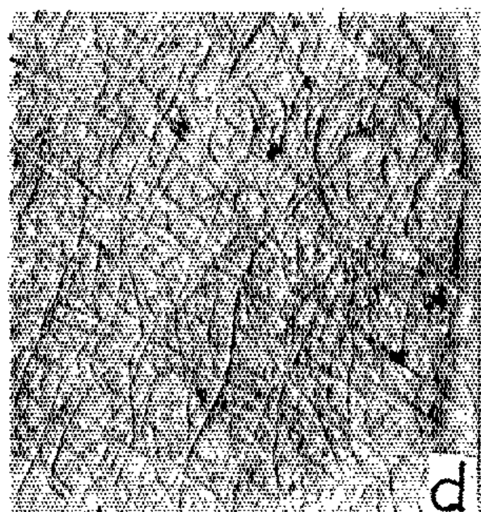

1b
lu.

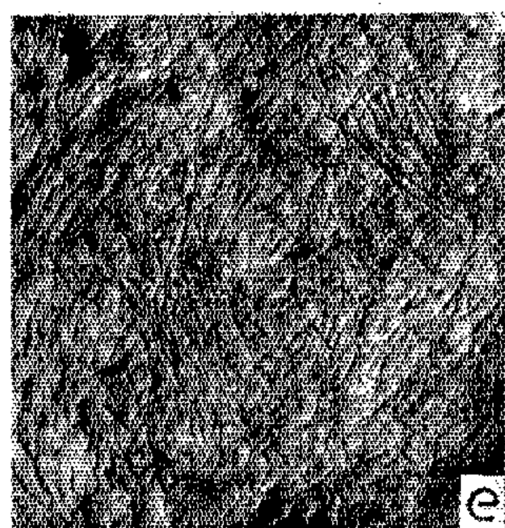

2
a

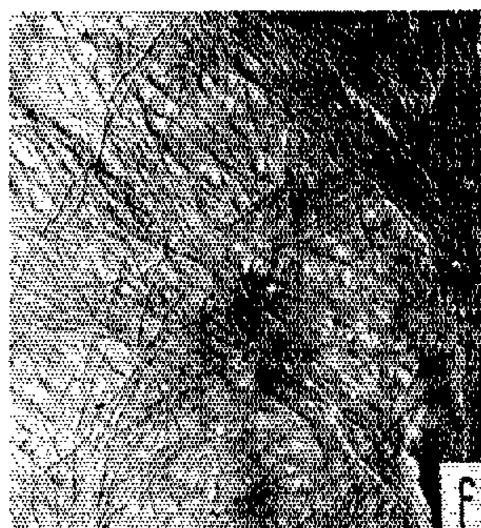

b

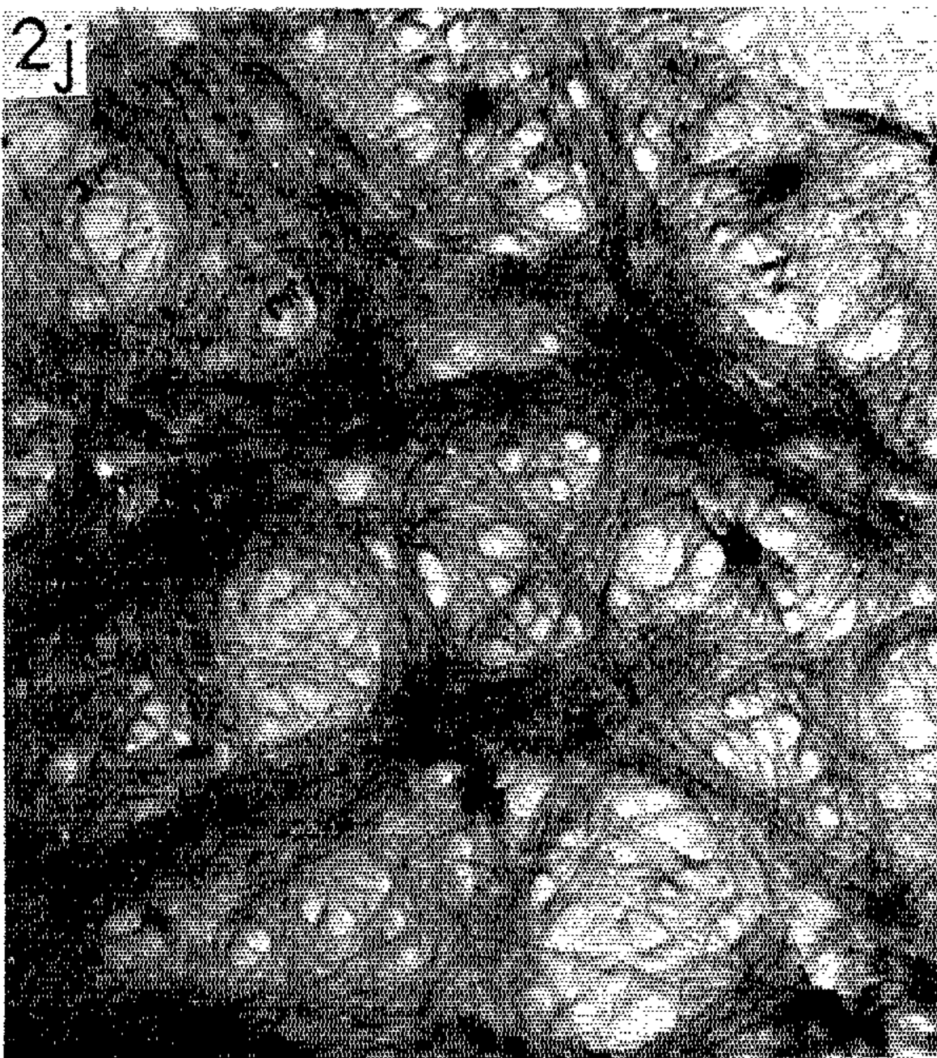

2i

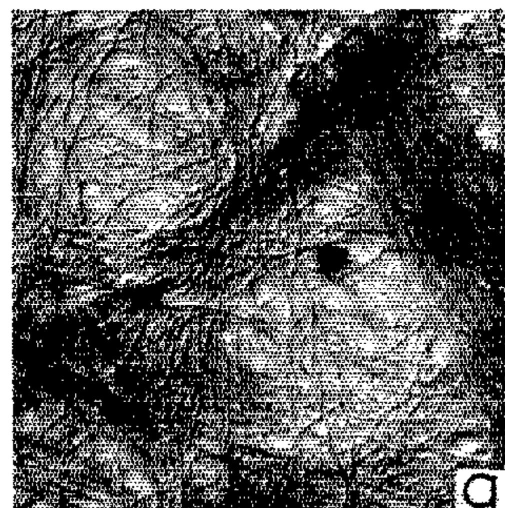

c

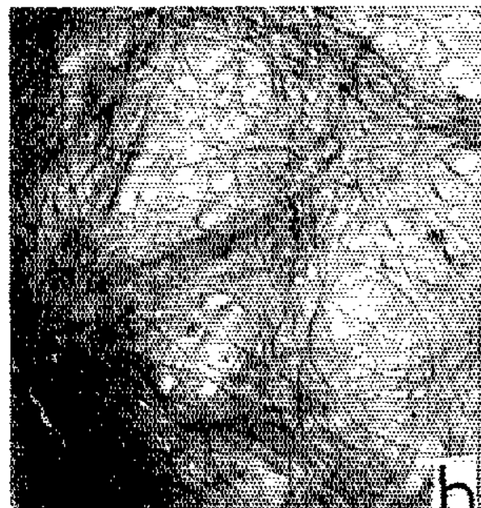

d

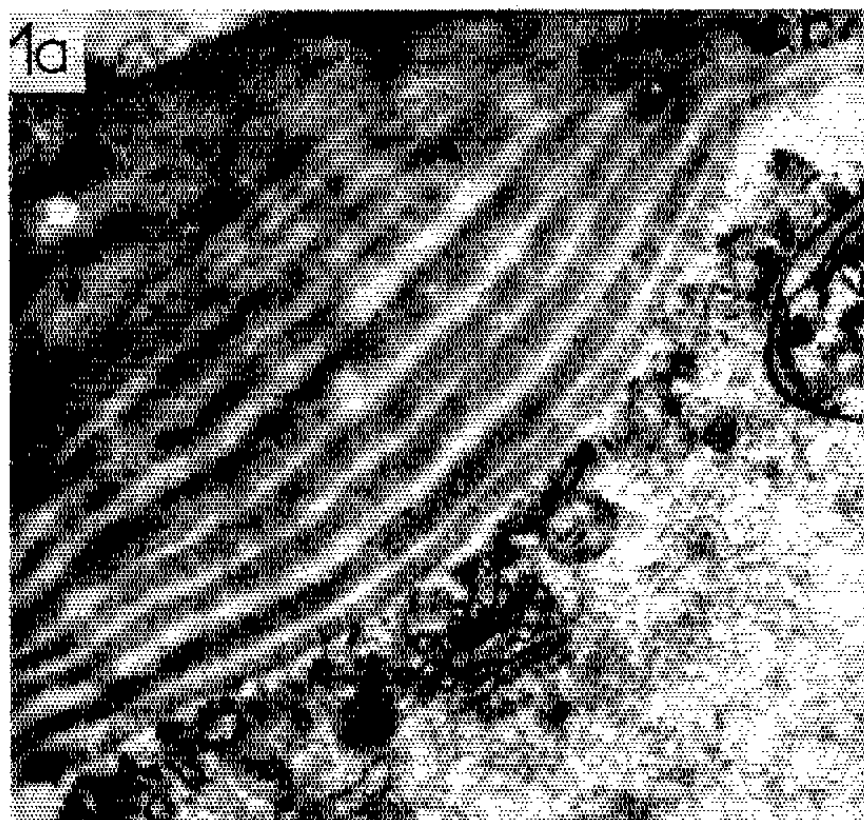

e


f


2j

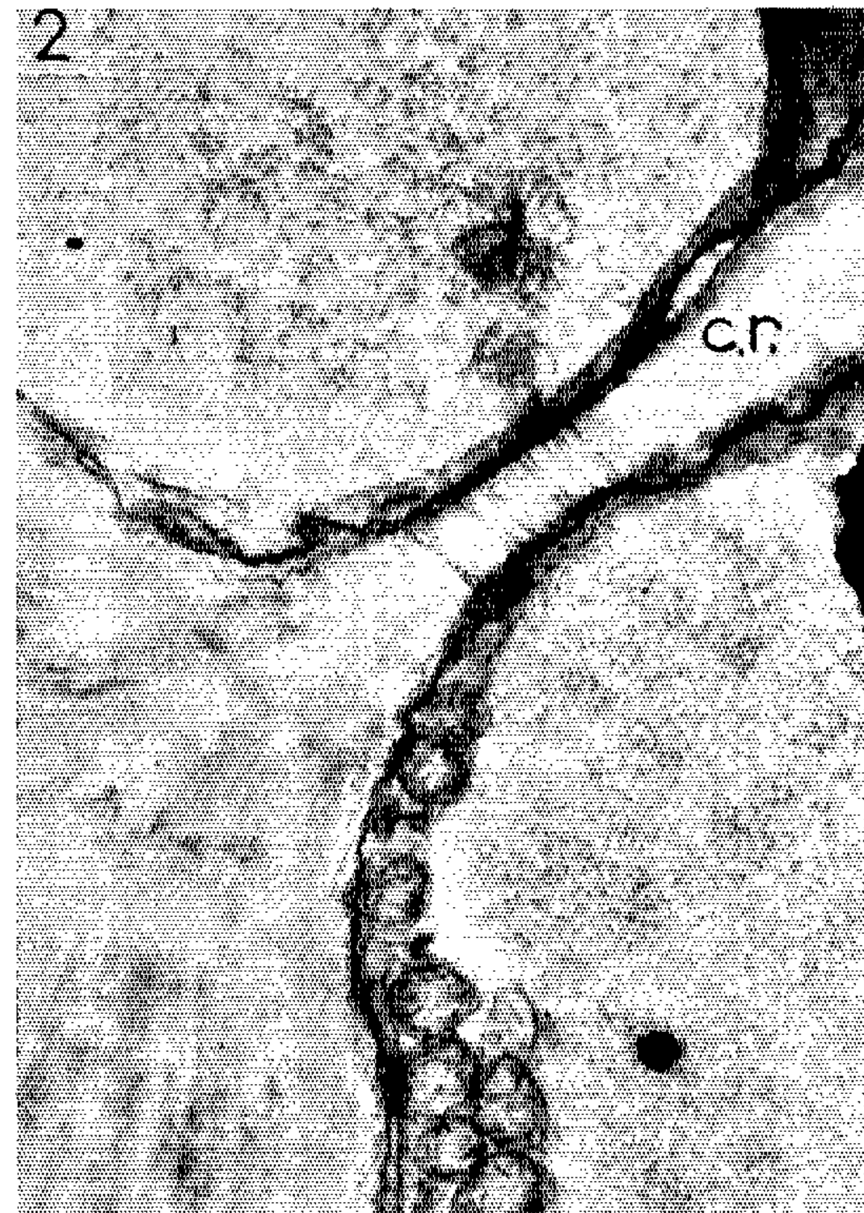

g

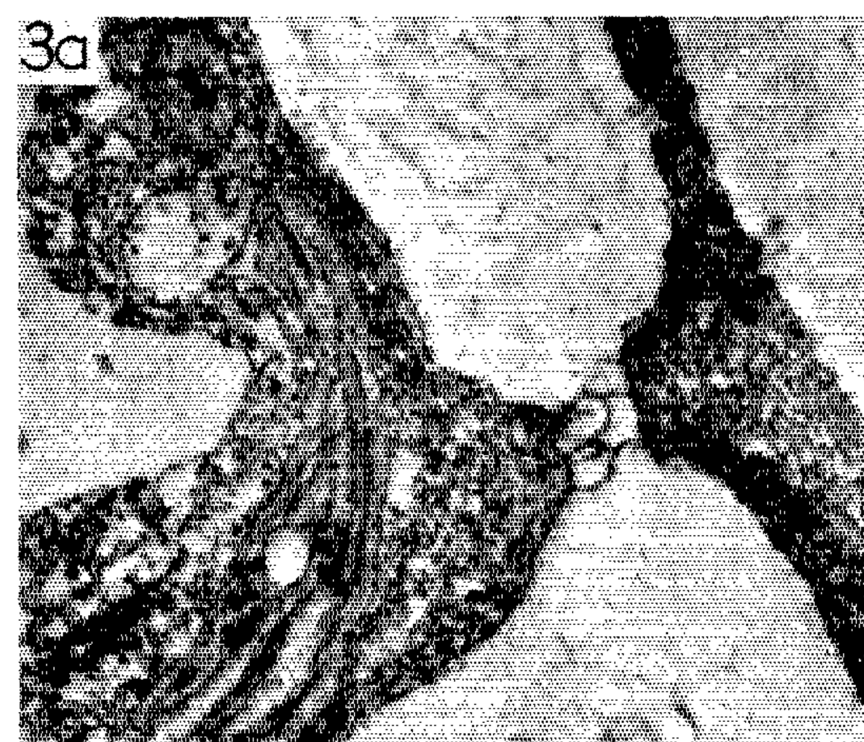

h


1a
c.r.


1b


1c


2
c.r.


3a


3b

Planche III.

Fig. 1. — Membrane tangentielle adulte : *a.* trois couches constitutives (coupe de 3 μ d'épaisseur); *b.* mise en évidence, dans ces couches, d'une stratification plus fine (coupé vers 550 Å).

Fig. 2. — Membrane transversale : *a-h.* structuration progressive pendant la différenciation; *i-j.* deux aspects successifs d'ensemble montrant la grande densité des ponctuations.

Planche IV.

Fig. 1. — Stratification en coupes ultra-minces : *a.* coupe transversale; *b-c.* coupes longitudinales; *c.* la partie encadrée, surexposée, montre la fine striation des lamelles.

Fig. 2. — Plasmodesmes dans une cloison radiale.

Fig. 3. — Ponctuation et plasmodesmes anastomosés dans une membrane tangentielle : *a.* coupe longitudinale; *b.* coupe transversale. (Fixations : 1, $KMnO_4$, 2 % tamponné à pH 7,4; 2 et 3 *b*, $KMnO_4$ à 5 %; 3 *a*. OsO_4. Contrastant : acétate d'uranyle. Inclusion : épon.)

les plus minces prouvent qu'elles sont elles-mêmes stratifiées et renferment cinq à dix lamelles de 100 à 200 Å environ (*pl.* III, *fig.* 1 et *pl.* IV, *fig.* 1);

c. une région constituée par des fibrilles anciennes, restes désorganisés des premières couches déposées et de la membrane primaire. Cette région est riche en substances pectiques;

d. enfin, la partie médiane, dépourvue de cellulose et renfermant une très forte proportion de substances pectiques. Elle n'est discernable que sur les coupes les plus minces mais elle demeure.

Les rares ponctuations présentées dans ce type membranaire sont traversées par les plasmodesmes anastomosés entre eux (*pl.* IV, *fig.* 3).

Les membranes radiales et les membranes transversales restent minces pendant toute la croissance et sont caractérisées par l'abondance de leurs ponctuations. Les planches II et III montrent que leur élaboration est voisine de celle des membranes des autres catégories cellulaires où les échanges sont nombreux : parenchyme assimilateur et même, dans une certaine mesure, tubes criblés ([8]). Nous n'insisterons donc que sur les points dominants ou nouveaux :

Les membranes radiales (*pl.* II, *fig.* 2) sont soumises à un étirement longitudinal provoqué par la croissance. Des dépôts, relativement peu nombreux, mais *orientés* et *redressés* par l'allongement, délimitent, sur la membrane primaire, des ponctuations elliptiques que traversent des plasmodesmes le plus souvent simples (*pl.* IV, *fig.* 2). Les forts grossissements (*pl.* II, *fig.* 2 *d* et 2 *e*) révèlent la présence, dans les ouvertures des ponctuations, de *fragments de microfibrilles suggérant une destruction sur place de la cellulose*, et non un simple écartement mécanique provoqué par le passage de travécules cytoplasmiques.

La dernière catégorie de membranes, celles qui sont transversales par rapport à l'axe de la tige (*pl.* III, *fig.* 2), ne subissent pas de croissance axiale. Corrélativement, le dépôt de cellulose a lieu dans toutes les directions et cela pendant toute l'histogenèse. On distingue progressivement,

entre les nouvelles fibrilles apparues, de nombreuses ouvertures simples et de faible calibre. Les dernières fibrilles se groupent en faisceaux de plus en plus denses et cernent, à la fin de l'édification membranaire, des ponctuations en champs complexes, permettant des communications dans le sens vertical.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) Les observations électroniques ont été effectuées à l'École Polytechnique Fédérale Suisse, sous la direction des Professeurs Frey-Wyssling et Mühlethaler.

(2) A. Duchaigne, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11, 1955, p. 455-479.

(3) M. Beer et G. Setterfield, *Amer. J. Bot.*, 7, 1958, p. 571-580.

(4) P. Albersheim, K. Muhlethaler et A. Frey-Wyssling, *J. Biophys. Biochem. Cyt.*, 8, 1960, p. 501-506.

(5) A. Frey-Wyssling et H. R. Muller, *J. Ultrastructure Res.*, 1, 1957, p. 38.

(6) A. Frey-Wyssling, *Die Pflanzliche Zellwand*, Springer-Verlag, Berlin, 1959.

(*Institut für Allgemeine Botanik*
Eidgenössische Technische Hoschschule, Zürich
et *Laboratoire de Botanique S. P. C. N.*,
Université de Paris, 12, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la structure des chromosomes et des nucléoles de l'oosphère des Pins.* Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez trois espèces de Pins étudiées, les chromosomes sont formés par un assemblage régulier de fibrilles de 100 Å de diamètre. Chaque fibrille peut être décomposée en « sous-unités fibrillaires » de 30 Å d'épaisseur.

Les nucléoles sont uniquement constitués de fibrilles de 50 Å de diamètre. Au voisinage de certains nucléoles, la substance nucléolaire peut se présenter sous un état dispersé, soit sous la forme de fibrilles éparses dans le nucléoplasme, soit sous la forme de petites masses qui se résolvent à leur tour en granules de 150 à 200 Å de diamètre.

La connaissance de l'organisation du gamète femelle est indispensable à la compréhension des phénomènes cytologiques qui accompagnent la fécondation et le début du développement chez les Pins. C'est, en effet, dans le sein de cette cellule qu'ont lieu les premiers stades de l'embryogenèse.

La structure du protoplasme de l'oosphère des Pins a déjà été précisée [(1), (2)] et, pour compléter la description du gamète femelle, cette Note se propose de présenter quelques observations relatives au noyau, plus spécialement consacrées à la structure des chromosomes et à l'organisation des nucléoles chez le *Pinus silvestris* L., le *Pinus uncinata* Ramond, le *Pinus laricio* Poir (var. *austriaca*).

1. Les chromosomes. — Ils ont déjà été l'objet d'une Note il y a quelques années (3), mais l'emploi d'une méthode d'inclusion assurant une meilleure conservation des structures, nous permet aujourd'hui de rectifier et de préciser les observations faites à cette époque.

Examinées à des grossissements moyens, les sections longitudinales de fragments de chromosomes montrent un ensemble régulier de lignes denses de 100 Å d'épaisseur, orientées dans le sens de la longueur des chromosomes et disposées parallèlement les unes aux autres (*pl.* I, *fig.* A; *pl.* II, *fig.* A). Ces lignes sont séparées par des espaces clairs de 120 à 200 Å de largeur.

Certaines coupes particulièrement favorables indiquent que ces lignes denses correspondent à des fibrilles et non à des sections de lamelles. On y observe, en effet, dans le prolongement des lignes denses, des éléments ponctiformes qui, sans aucun doute, sont les sections transversales des tracés linéaires (*pl.* I, *fig.* B). On peut donc affirmer déjà que chaque chromosome est constitué par un assemblage de fibrilles de 100 Å d'épaisseur, toutes orientées selon l'axe du filament de chromatine.

Observée à des grossissements élevés, chacune de ces fibrilles présente, en certains endroits de son tracé, une zone axiale claire bordée par deux lignes denses de 30 Å d'épaisseur (*pl.* II, *fig.* B). Ces lignes de 30 Å ont

les dimensions et la disposition des « sous-unités fibrillaires » décrites par H. Ris ([7]) dans les spermatocytes de certains Invertébrés où, dans chaque fibrille, elles représentent, pour cet auteur, deux macromolécules, soit de nucléohistone, soit de nucléoprotamine, selon les stades considérés de la spermiogenèse.

Les images que nous avons observées indiquent bien que les fibrilles sont des formations tubulaires, mais elles ne permettent pas de définir le nombre et la disposition des « sous-unités fibrillaires » qui constituent la paroi dense de chaque fibrille.

2. Les nucléoles. — D'une façon générale, on décrit, dans les cellules animales et dans les cellules végétales, deux types associés de composants nucléolaires : des granules de 150 à 200 Å de diamètre et des fibrilles d'une épaisseur de 50 Å [([5]), ([6])].

Les nombreux nucléoles observés dans le volumineux noyau de l'oosphère des Pins, ne présentent jamais cette dualité structurale. Ils sont tous uniquement formés par un enchevêtrement de fibrilles de 50 Å (*pl.* II, *fig.* C; *pl.* IV, *fig.* A et B; *pl.* V et VI). La largeur de ces fibrilles est assez voisine de celle des « sous-unités fibrillaires » de la chromatine, c'est pourquoi

Explication des Figures.

Techniques : fixation osmique; inclusion dans l'araldite; contrastant, $KMnO_4$.

Abréviations : *a*, zone nucléolaire claire; *b*, zone nucléolaire sombre; *ch*, chromosome; *f*, fibrille; *fd*, fibrilles dispersées; *nu*, nucléole; *s. n.*, suc nucléaire; *v*, « vacuole » nucléolaire.

Planche I.

Fig. A. — Sections longitudinales de chromosomes du *Pinus silvestris* présentant l'orientation régulière des fibrilles (*f*) (G × 50 000).

Fig. B. — Sections de chromosomes du *Pinus silvestris* présentant des coupes transversales de fibrilles dont certaines montrent une portion centrale claire cernée par une ligne dense (flèches) (G × 93 000).

Planche II.

Fig. A. — Section longitudinale d'un fragment de chromosome du *Pinus uncinata* (G × 65 000).

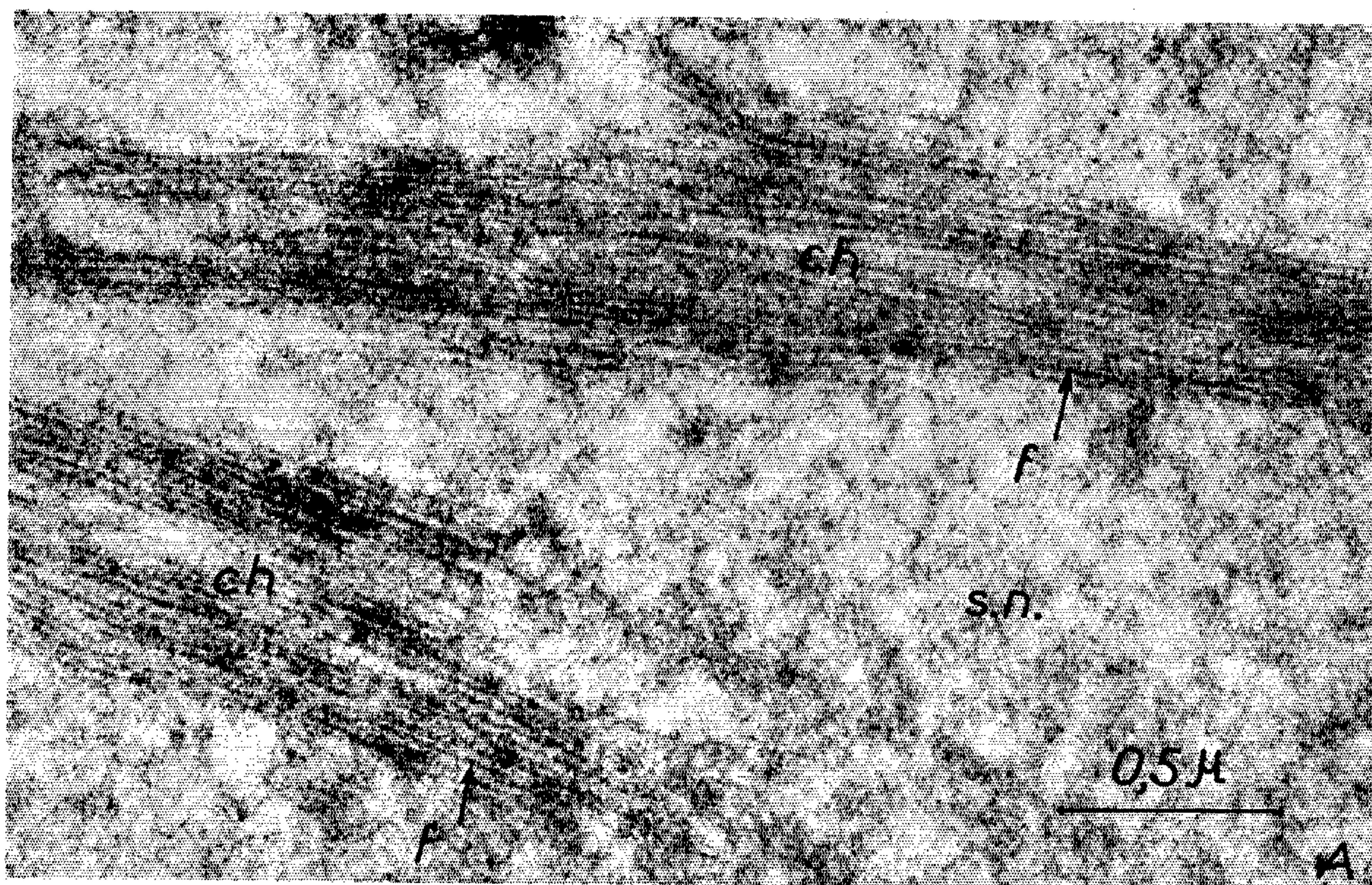
Fig. B. — Portion très grossie d'une coupe longitudinale de chromosome du *Pinus silvestris*. Les flèches désignent des fibrilles où l'on distingue une zone axiale claire bordée par deux lignes denses de 30 Å d'épaisseur (G × 100 000).

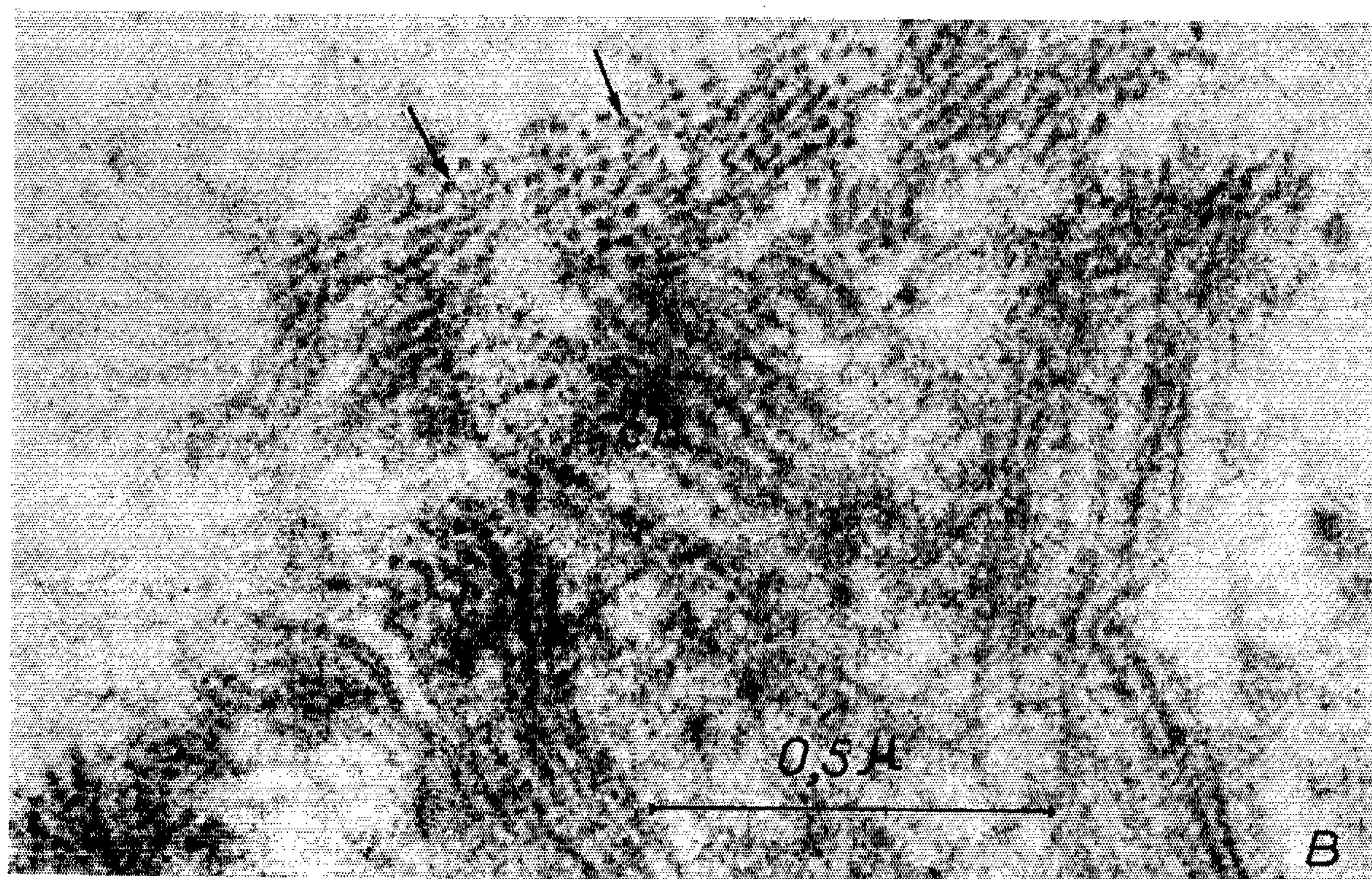
Fig. C. — Contact entre un nucléole (*nu*) et des fibrilles chromosomiennes (*ch*). Observer la texture fibrillaire du nucléole (G × 60 000).

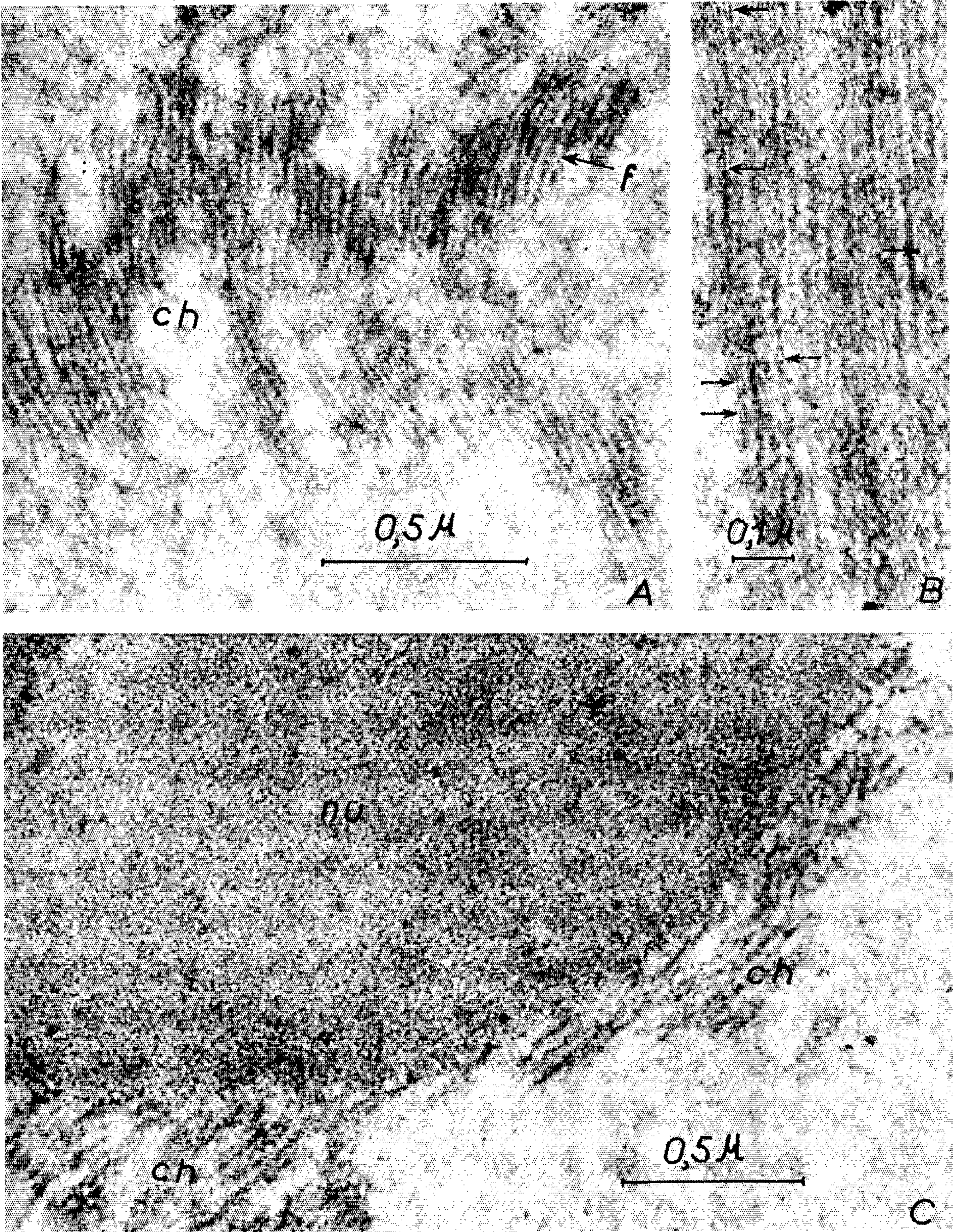
Planche III.

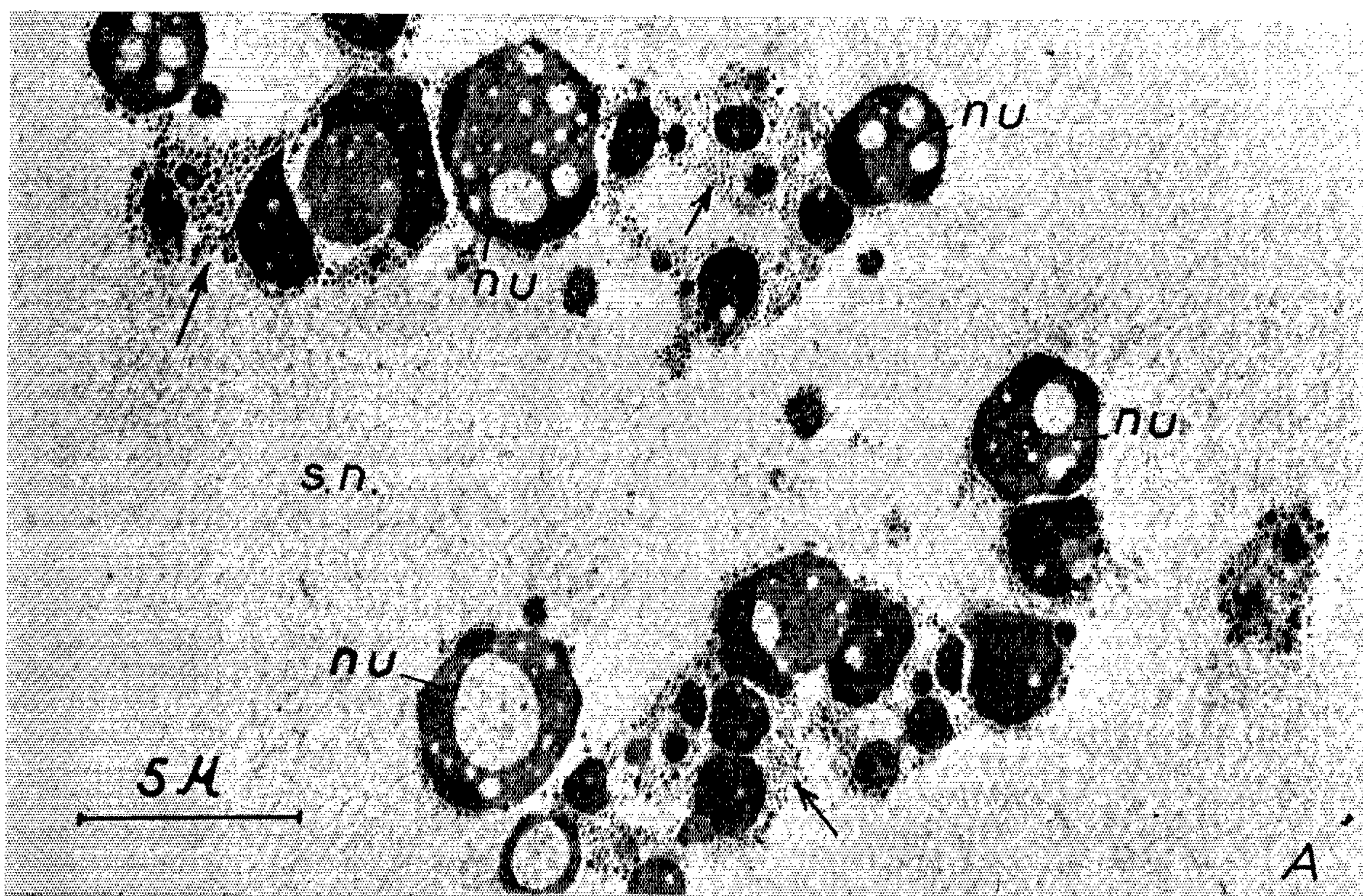
Fig. A. — Nombreux nucléoles rassemblés dans une aire réduite du noyau du *Pinus laricio*. Les flèches désignent des zones où la substance nucléaire est dispersée sous forme de petites masses denses (G × 5 000).

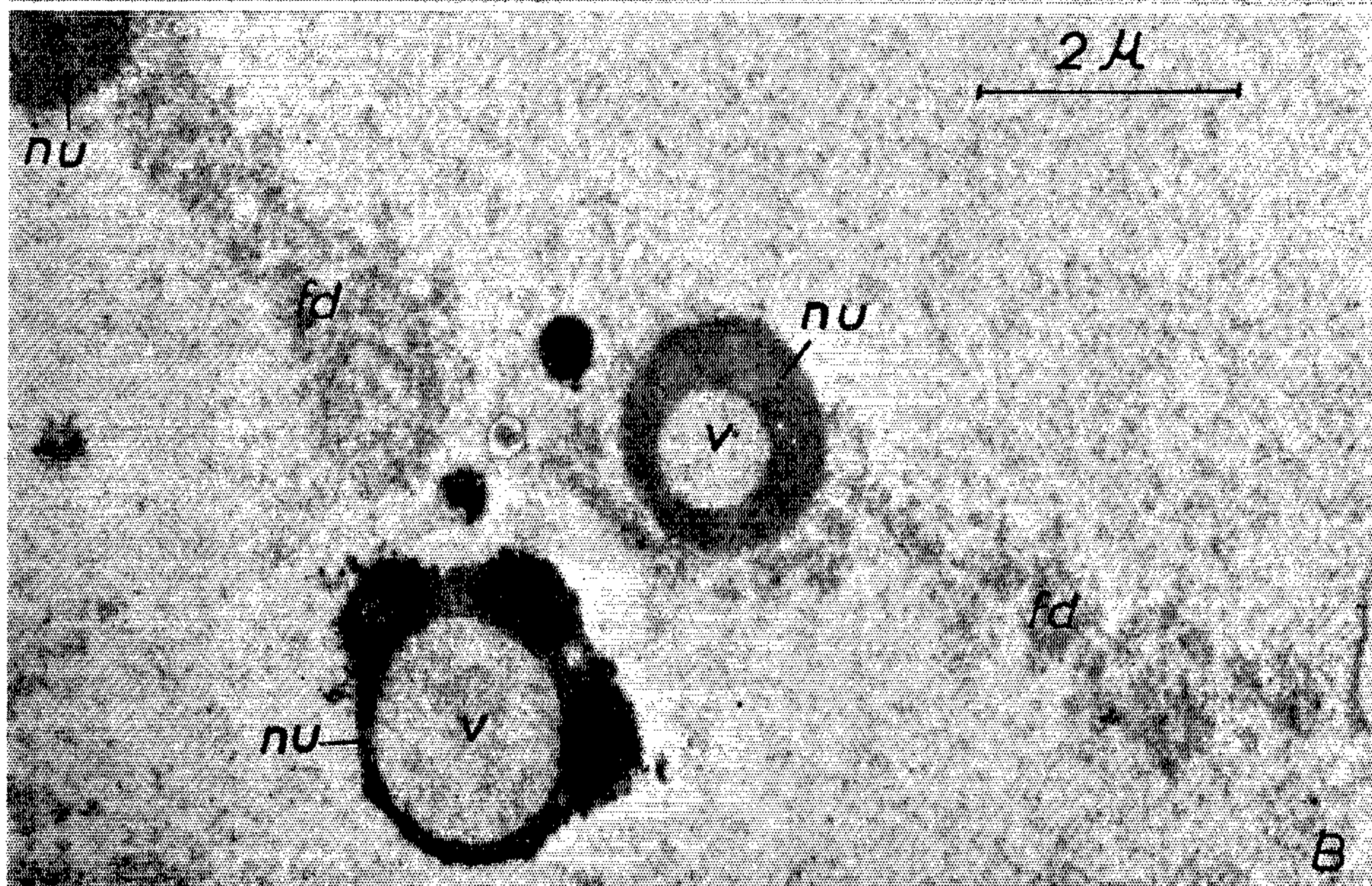
Fig. B. — Nucléoles du *Pinus laricio* montrant, au voisinage de deux d'entre eux, de la substance nucléolaire (*fd*) dispersée dans le nucléoplasme. Le nucléole situé dans le bas de la photographie contient trois zones sombres (G × 14 700).


ch
f
ch
s.n.
0,5 μ
f
A

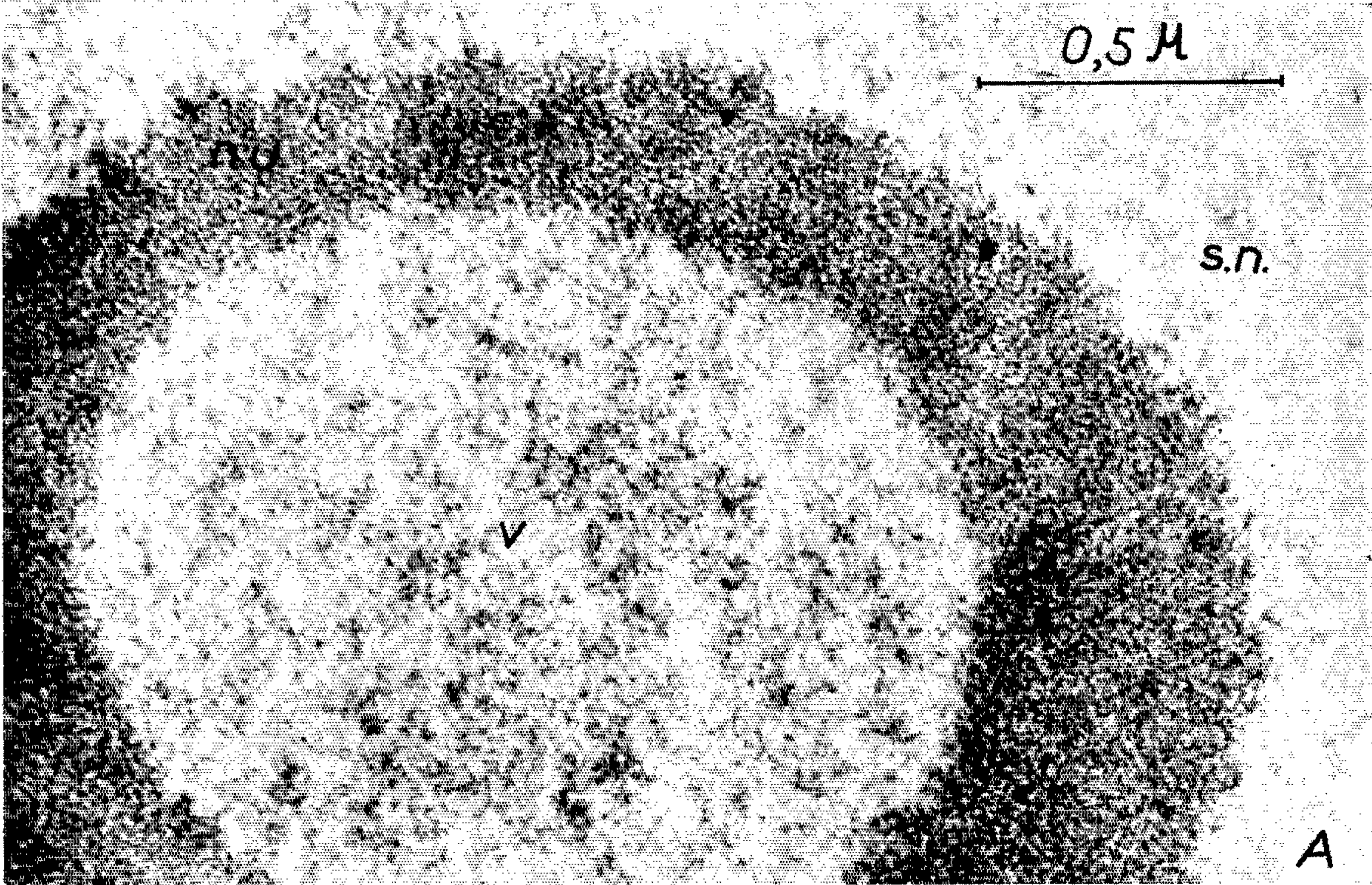

0,5 μ
B

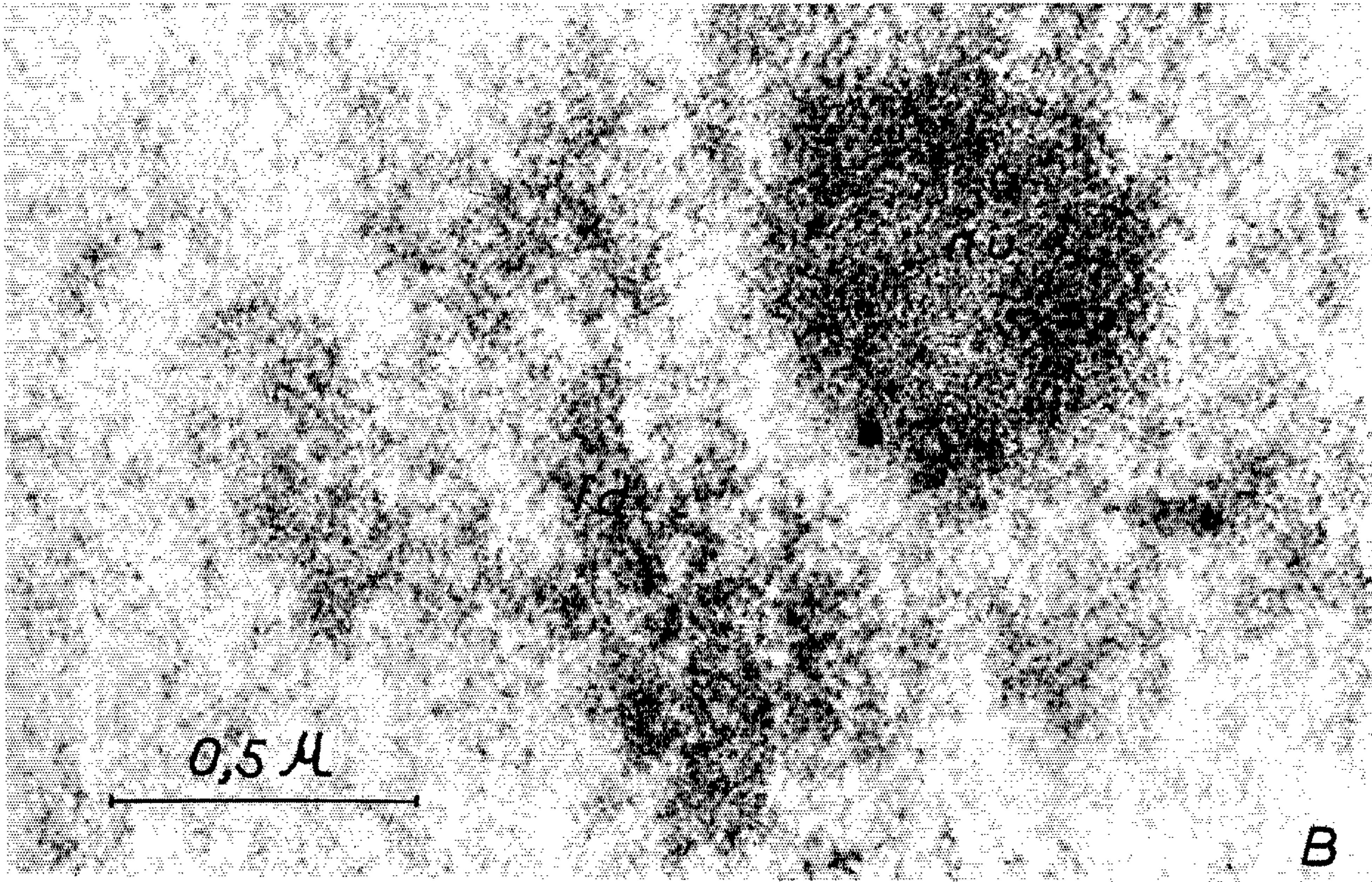

f
ch
0,5 μ
A
0,1 μ
B
nu
ch
ch
0,5 μ
C

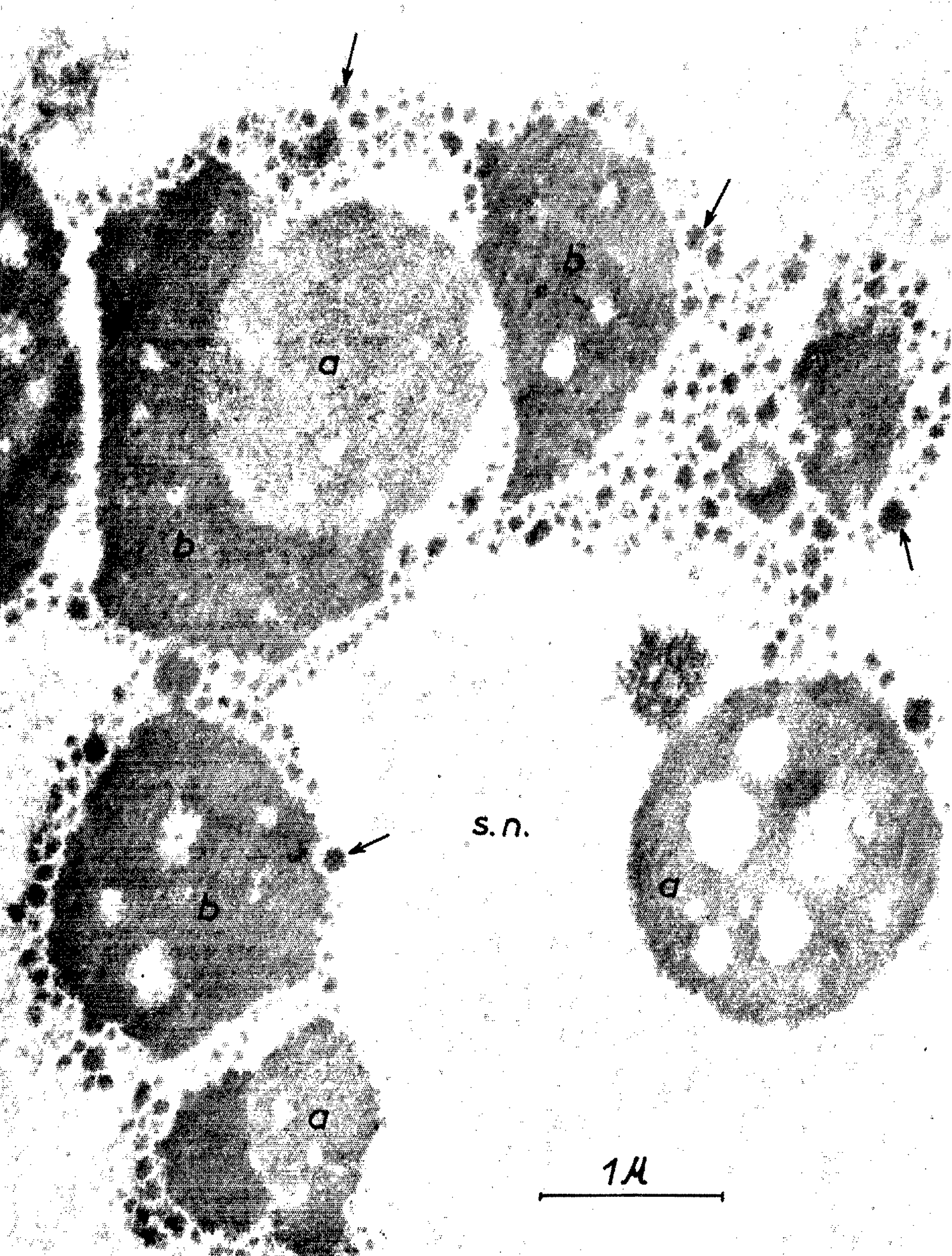

nu
nu
nu
s.n.
nu
5 μ
A

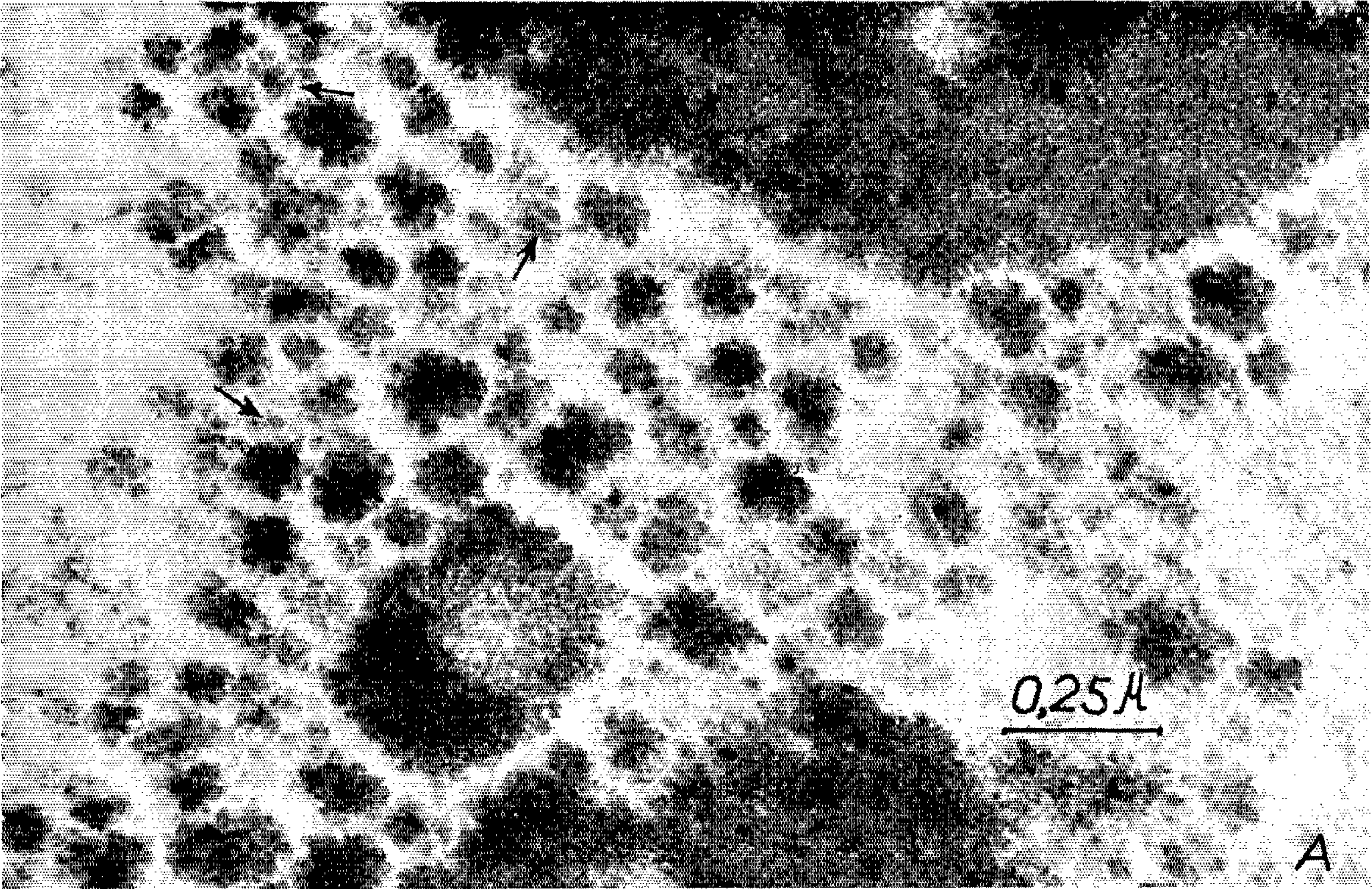

2 μ
nu
fd
nu
v
fd
nu
v
B

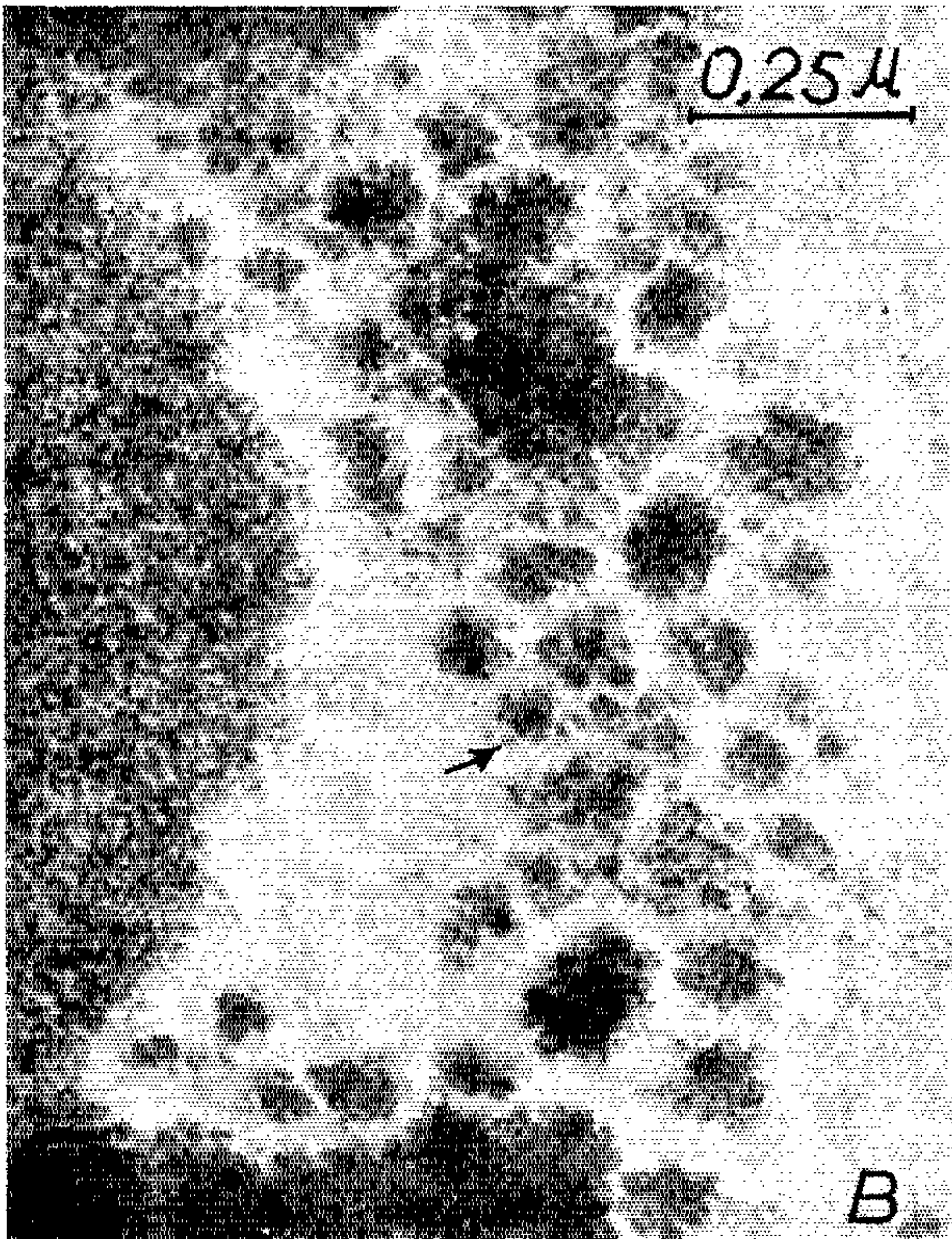
*


0,5 μ
nu
s.n.
v
A


nu
fd
0,5 μ
B


a
b
b
a
b
s.n.
a
b
a
1μ


0,25 μ
A


0,25 μ
B

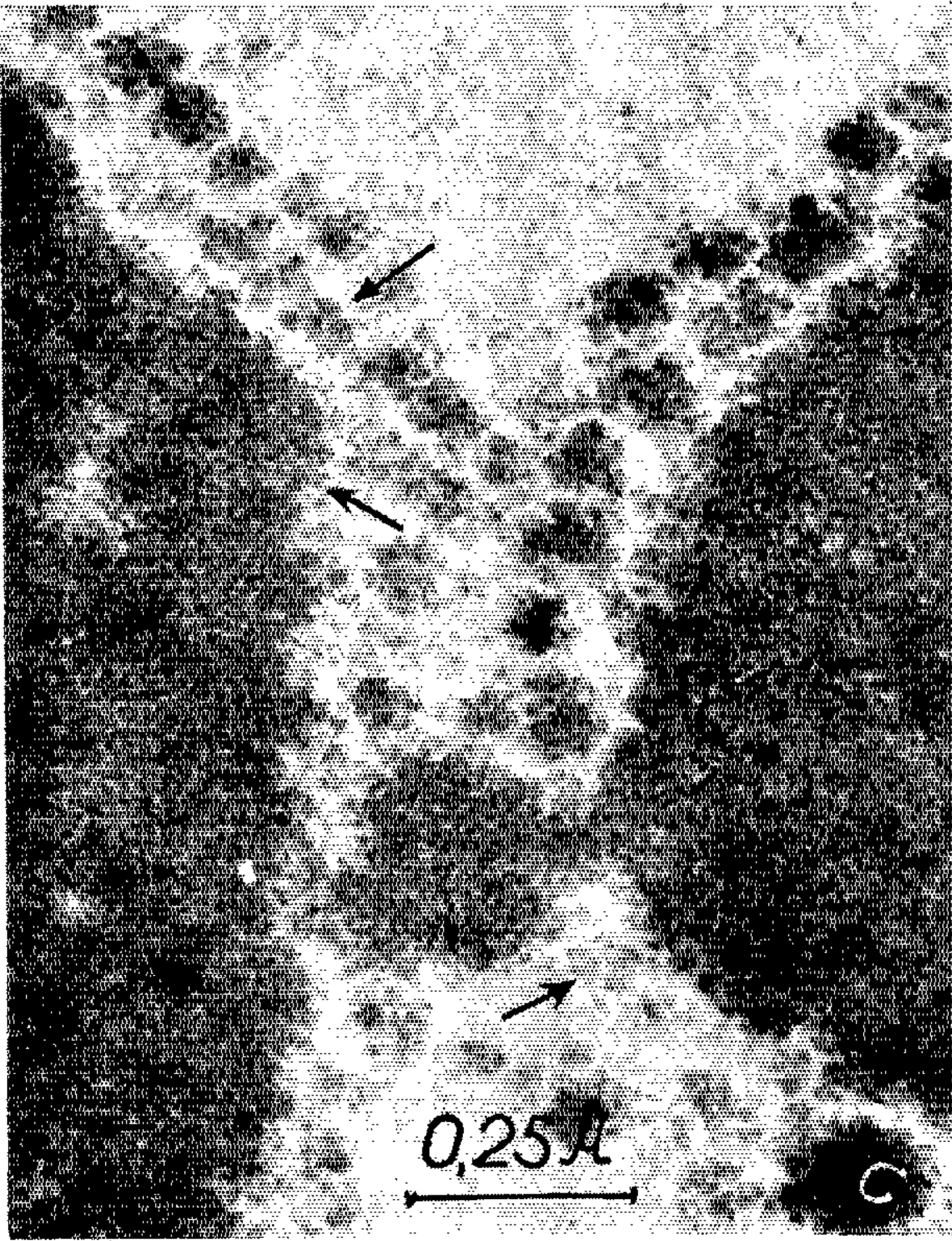

0,25 μ
C

PLANCHE IV.

Fig. A. — Texture fibrillaire d'un nucléole annulaire du *Pinus silvestris* (G × 68 750).
Fig. B. — Fibrilles dispersées (*fd*) autour d'un nucléole (*nu*) du *Pinus silvestris*.

PLANCHE V.

Quelques nucléoles du *Pinus laricio* montrant des zones fibrillaires claires (*a*) et des zones fibrillaires denses (*b*). Au voisinage des zones fibrillaires denses (*b*), observer les nombreuses petites masses d'aspect mûriforme dont certaines sont désignées par des flèches (G × 30 000).

PLANCHE VI.

Fig. A, B, C. — Portions agrandies de la planche V montrant que chaque amas dense est formé par un assemblage serré de granules de 150 à 200 Å de diamètre (flèches). Sur le bord de certains de ces granules des éléments fibrillaires sont discernables (G × 72 000).

lorsqu'on observe le contact entre certains nucléoles et des chromosomes, il est impossible, avec la seule technique que nous ayons utilisée, de séparer dans la marge de ces nucléoles, les fibrilles nucléolaires des « sous-unités fibrillaires » des chromosomes (*pl.* II, *fig.* C).

Si les nucléoles ont toujours une texture fibrillaire, on peut cependant distinguer chez certains d'entre eux, deux zones différentes par leur opacité aux électrons : une zone claire (*a*, *pl.* V), où la trame fibrillaire est lâche, comme celle qui est observée dans la planche IV (*fig.* A), et une zone sombre (*b*, *pl.* V), où les fibrilles forment un assemblage très serré, visible dans les portions de nucléoles de la planche VI. Par ailleurs, la substance nucléolaire présente une particularité remarquable : au voisinage des nucléoles proprement dits, elle peut se présenter sous un état dispersé pour lequel nous distinguerons les deux aspects suivants :

1° Une dispersion des fibrilles qui s'écartent les unes des autres en formant près du nucléole, une sorte de nuage au contour mal défini. Ce mode de dispersion affecte principalement les nucléoles clairs, à texture lâche (*pl.* III, *fig.* B; *pl.* IV, *fig.* B).

2° Une dispersion de la matière nucléolaire sous la forme de petites masses mesurant de 0,1 à 0,05 μ (*pl.* III, *fig.* A; *pl.* V et VI). Ces masses, toujours observées au voisinage des zones denses des nucléoles, ont souvent un aspect mûriforme qui suggère que chacune d'elles est constituée par un groupement d'éléments fins, pressés les uns contre les autres (*pl.* V). Ces éléments peuvent parfois être distingués (*pl.* VI). Ils se présentent alors sous la forme de grains mesurant de 150 à 200 Å de diamètre, c'est-à-dire qu'ils ont l'aspect et la taille des granules observés d'une façon générale dans les nucléoles des cellules banales. Il convient de noter, cependant, que ce mode de dispersion de la substance nucléolaire n'aboutit pas à la constitution d'une zone granulaire typique, étendue, dans laquelle les grains sont bien séparés les uns des autres. Elle indique néanmoins qu'une évolution de la texture fibrillaire en une texture granulaire est

possible, d'autant plus que, dans certains granules, des éléments fibrillaires sont décelables, surtout à la périphérie des grains (*pl.* VI).

CONCLUSIONS. — *a.* La structure des chromosomes, que nous avons observée, a permis de retrouver l'organisation fibrillaire décrite à propos de la plupart des noyaux, au repos ou en mitose. Cependant, la disposition et l'orientation des fibrilles constituent un état singulier qui confère à la chromatine de l'oosphère mûre des Pins, un aspect rigide en rapport, peut-être, avec l'inertie générale du gamète femelle avant sa fécondation.

b. La résolution de la texture fibrillaire des nucléoles en granules typiques tend à confirmer ce qu'a suggéré Marinozzi (6) : l'existence d'un rapport d'interdépendance entre les deux composants nucléolaires, fibrilles et granules. Cette évolution indique aussi que les fibrilles pourraient constituer les formations nucléolaires les premières formées, puisque c'est à partir d'elles que les granules se différencient ensuite. Cette remarque concorde bien avec les résultats de l'étude faite par N. et Ph. Granboulan (4) qui ont montré en utilisant de l'uridine tritiée, que le premier RNA nucléolaire synthétisé apparaît dans les zones fibrillaires des nucléoles.

Ces observations, faites sur les noyaux d'oosphères différenciées, invitent, évidemment, à des études ultérieures qui tendraient à préciser la mise en place de ces structures pendant la maturation du gamète femelle.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) H. CAMEFORT, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 3, 1962, p. 265.
(2) H. CAMEFORT, *Livre jubilaire du Professeur L. Plantefol*, Masson, Paris (sous presse).
(3) H. CAMEFORT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1790.
(4) N. GRANBOULAN et PH. GRANBOULAN, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 37.
(5) J. G. LAFONTAINE et L. A. CHOUINARD, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 167.
(6) V. MARINOZZI, *J. Ultrastruct. Res.*, 10, 1964, p. 433.
(7) H. RIS, *The Interpretation of ultrastructure*, 1, 1962, p. 69.

(*Laboratoire de Botanique,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La biosynthèse des lignines dans les tissus végétaux cultivés* in vitro : *rôle de précurseur de la* L-*phénylalanine.* Note (*)
de MM. **Fernand Barnoud, Takayoski Higuchi, Jean-Paul Joseleau** et Mlle **Andrée Mollard**, présentée par M. Roger Gautheret.

La L-phénylalanine s'est révélée être un excellent précurseur des lignines présentes dans quatre souches de tissus végétaux cultivés *in vitro* d'une manière illimitée.
Dans ces souches nous avons nettement caractérisé la phénylalanine-désaminase dont l'activité est importante. La biosynthèse des lignines correspond donc, à ces stades, au schéma général établi au cours de ces dernières années.

Il est maintenant bien établi [(1), (2), (3)] que la L-phénylalanine est le précurseur des trois acides hydroxycinnamiques (férulique, sinapinique et *p*-coumarique) qui sont engagés dans la synthèse des lignines par l'intermédiaire des alcools correspondants. L'un de nous (4) a également montré que cet acide aminé aromatique ainsi que l'acide férulique s'incorporent très activement dans la lignine des tissus de *Pinus Strobus* cultivés *in vitro.* Ces expériences portaient toutefois sur une souche récemment isolée (deuxième repiquage).

Utilisant des tissus de *Sequoia sempervirens, Syringa vulgaris, Rosa wichuraiana,* et *Daucus carota* cultivés *in vitro* depuis de nombreuses années, nous avons voulu préciser si cet aspect de la synthèse des lignines par la voie phénylalanine était également celui de colonies tissulaires qui synthétisent des lignines bien caractérisées mais néanmoins différentes des lignines adultes [(5), (6)].

L'incorporation de la L-phénylalanine uniformément marquée par ^{14}C a été établie par la détermination de l'activité spécifique des aldéhydes aromatiques obtenus par oxydation des lignines présentes dans les substances membranaires. Nous avons pu ainsi calculer le degré de dilution isotopique et nous l'avons comparé à celui obtenu dans les mêmes conditions par une incorporation identique dans de jeunes tiges en voie de lignification active.

Dans toutes nos expériences, l'activité spécifique de la L-phénylalanine ^{14}C (G. M.) incorporée était de 352,1 μCi/mM.

24 h après l'absorption complète de la solution radioactive, les colonies tissulaires sont fixées et broyées. La poudre obtenue est traitée à l'éthanol-benzène, épuisée à l'eau chaude puis soumise à l'oxydation par le nitrobenzène en milieu alcalin. Les aldéhydes aromatiques obtenus sont séparés et purifiés comme précédemment indiqué (5).

On a groupé ci-dessous les résultats de ces expériences d'incorporation :

Tissus.	Précurseur (quantité, μM par gramme de tissus secs).	Activité de la substance isolée (μCi/mM)		Dilution.	
		Vanilline.	Ald. syr.	Vanilline.	Ald. syr.
Sequoia sempervirens, souche 2,4 D, 1958	7,8	1,62	–	219	–
Syringa vulgaris, souche AIA, 1959	19,4	4,57	4,65	77	76
Rosa wichuraiana, souche 1946.	64,3	1,62	2,64	219	134
Daucus carota, souche 1937...	6,8	3,09	2,95	117	121
Ginkgo biloba (*)	24,9	1,54	–	229	–
Ulmus campestris (**)	15,4	1,18	3,11	322	193

(*) Jeunes tiges (3 mois) cultivées sur Knop.
(**) Tiges feuillées de 3 mois cultivées sur Knop, souche 1962.

De l'ensemble de ces données, il est possible de conclure que l'incorporation de la L-phénylalanine dans la lignine des colonies tissulaires est très active et comparable à celle trouvée par d'autres auteurs dans des expériences analogues avec des plantes ligneuses ou herbacées [(2), (3)].

Cet excellent rôle de précurseur de la L-phénylalanine nous a amenés à rechercher la présence dans les colonies tissulaires de la phénylalanine-désaminase, enzyme découverte par Koukol et Conn en 1961 (7) et responsable de la formation directe de l'acide cinnamique par désamination de la L-phénylalanine.

La phénylalanine-désaminase a été extraite et purifiée selon la méthode initiale des auteurs sus-cités (7). Pour la préparation des poudres d'acétone, nous avons utilisé des colonies tissulaires âgées de deux mois environ.

La solution enzymatique mise en incubation en présence de L-phénylalanine (0,1 % dans un tampon phosphate 0,1 M, pH 8,8) à 40°C pendant 1 à 4 h, forme une substance qu'on a identifiée comme étant de l'acide trans-cinnamique par les caractéristiques ci-dessous :

	Acide trans-cinnamique de référence	Produit de la réaction enzymatique
Absorption maximale (*) (sel de Na)...	268 mμ	268 mμ
R_f avec l'éluant A (**)	0,57	0,57
R_f avec l'éluant B (**)	0,46	0,46
R_f avec l'éluant C (**)	0,91	0,91

(*) Spectre ultraviolet obtenu après solubilisation dans NaOH, 0,05 M.
(**) Taches d'absorption ultraviolet (254 mμ) rouge violacé, identiques pour les deux substances.
Éluant A : Eau + 2 % d'acide acétique (en vol);
» B : *n*-butanol-1,5 N NH_4OH-0,8 M $(NH_4)_2CO_3$ (2 : 1 : 1, v/v);
C : Toluène-acide acétique-eau (4 : 1 : 5, (v/v).

Les relations entre la quantité d'acide cinnamique formé et le temps d'incubation (1 à 5 h), d'une part et le volume de solution enzymatique purifiée (0,2 à 1 ml), d'autre part, ont été linéaires dans tous les cas.

L'influence du pH sur l'activité de l'enzyme a été établie : l'activité optimale se situe pour les tissus de *Sequoia* dans l'intervalle 8,8-9,2 et 8,2-8,4 pour les tissus de Lilas, de Rosier et de Carotte.

On a, de plus, vérifié qu'il n'y avait pas formation d'acide cinnamique en présence d'une solution enzymatique inactivée par la chaleur.

La phénylalanine-désaminase a pu ainsi être nettement caractérisée dans les quatre souches étudiées où son activité (exprimée en micromoles d'acide cinnamique formé par gramme de poudre d'acétone et pour 4 h d'incubation à 40°C) est importante si on la compare à celle de pousses feuillées des mêmes espèces végétales prélevées à un stade de lignification active : Sequoia, 0,3-2,7; Lilas, 1,4-0,2; Rosier, 1,1-0,7; Carotte, 4,3.

Les valeurs établies récemment dans notre laboratoire pour de nombreuses plantes ([8]) montrent également que l'activité de cette enzyme dans les colonies tissulaires est forte.

Par contre, tous les essais effectués en vue de caractériser la tyrase (tyrosine-désaminase) se sont révélés négatifs.

Ces divers résultats nous permettent de penser que dans les tissus végétaux cultivés *in vitro* les lignines sont effectivement synthétisées par la voie phénylalanine.

Les stades suivants conduisant de l'acide cinnamique aux trois alcools hydroxycinnamiques précurseurs directs des lignines restent à préciser pour établir d'une façon définitive l'identité des processus de biosynthèse de ce haut polymère aromatique entre les tissus cultivés *in vitro* et les tissus *in vivo*.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) S. A. Brown, D. Wright et A. C. Neish, *Can. J. Biochem. Phys.*, 37, 1959, p. 26.
(2) S. A. Brown, *Can. J. Bot.*, 39, 1961, p. 253.
(3) T. Higuchi et S. A. Brown, *Can. J. Biochem. Phys.*, 41, 1963, p. 65.
(4) T. Higuchi, *Can. J. Biochem. Phys.*, 40, 1962, p. 32.
(5) F. Barnoud et coll., *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3589, séance du 28 octobre 1964.
(6) F. Barnoud et coll., *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4110.
(7) J. Koukol et E. C. Conn, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2692.
(8) F. Lefebvre, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Université de Grenoble, 1964, 65 pages.

(*Laboratoire de Biosynthèse de la Cellulose de la Faculté des Sciences, 44, avenue F. Viallet, Grenoble.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Pouvoir inhibiteur des feuilles de grande taille chez le Manguier* (Mangifera indica *L.*). Note (*) de M. **Francis Scarrone**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le pouvoir inhibiteur des feuilles de grande taille, mis en évidence pour la première fois chez le Lilas, a été retrouvé chez le Manguier. Il s'exerce à la fois en directions acropète et basipète. Mais, de plus, il intervient dans les corrélations entre rameaux. Il varie selon l'âge des feuilles et peut coopérer avec une dominance apicale. Il est en grande partie responsable de l'arrêt de croissance des pousses qui ne semblent pas posséder de dormance véritable.

On a longtemps admis que les feuilles de grande taille avaient peu d'influence sur le développement des bourgeons du rameau herbacé des végétaux ligneux. Champagnat a cependant montré, sur le Lilas (*Syringa vulgaris* L.), que les limbes adultes exerçaient une action inhibitrice puissantes tant acropète que basipète. Il a pu, d'autre part, observer qu'à cette inhibition foliaire se substitue progressivement une dormance dont le mécanisme est sans doute différent.

C'est en nous inspirant de ces travaux que nous avons pu procéder à divers essais de défoliation à la fois sur des rameaux coupés et sur des arbres adultes de plein champ, normaux ou rabattus à environ 1 m du sol, à Madagascar, dans la région des Plateaux, à Tananarive, et sur la côte orientale, à Tamatave.

A. *Expérience de défoliation et de décapitation sur des pousses juvéniles d'arbres rabattus.* — Sur un même arbre rabattu, toutes les pousses juvéniles ayant achevé leur croissance (bourgeons terminaux au repos) (*fig.* 1 *a*) sont décapitées. La moitié d'entre elles sont immédiatement effeuillées (*fig.* 1 *b*). Au bout d'un mois, on n'observe aucun débourrement, même sur les tiges effeuillées (*fig.* 1 *c*). Il semble donc qu'on soit en présence d'une dormance, ce qui serait logique, puisque toute croissance a cessé depuis longtemps. Toutefois, si l'on effeuille les pousses encore pourvues de leurs limbes (*fig.* 1 *d*), on ne tarde pas à assister au débourrement des bourgeons axillaires les plus apicaux sur les pousses effeuillées les premières (*fig.* 1 *e*). Le débourrement des pousses opérées en dernier lieu se produit aussi, mais beaucoup plus tard (*fig.* 1 *f*). Il s'agit donc, non point d'une dormance, mais bien d'une inhibition corrélative provenant des feuilles, transmissible d'un rameau à l'autre et responsable du repos apical apparent. Ce qui le prouve également, c'est que, sur des arbres décapités et de suite entièrement effeuillés, l'évolution des axillaires est rapide et uniforme.

B. *Expérience sur rameaux coupés.* — Des rameaux coupés ayant achevé leur croissance, sont prélevés par groupe de 20, sur le même arbre adulte en repos, puis placés sous cloche de plastique, en milieu chaud et humide, afin d'éviter une dessiccation trop rapide, le Manguier ne se bouturant pas dans ces conditions. Tous les rameaux coupés sont décapités. En outre,

dans chaque groupe, 10 subissent la défoliation (*fig.* 2 A). Au bout de trois semaines, on note le débourrement des bourgeons axillaires sur les rameaux effeuillés (*fig.* 2B). Sur les rameaux pourvus de limbes, le débourrement est différé et ne se produit qu'après la chute naturelle des feuilles (cinq semaines après, environ) (*fig.* 2 C, D).

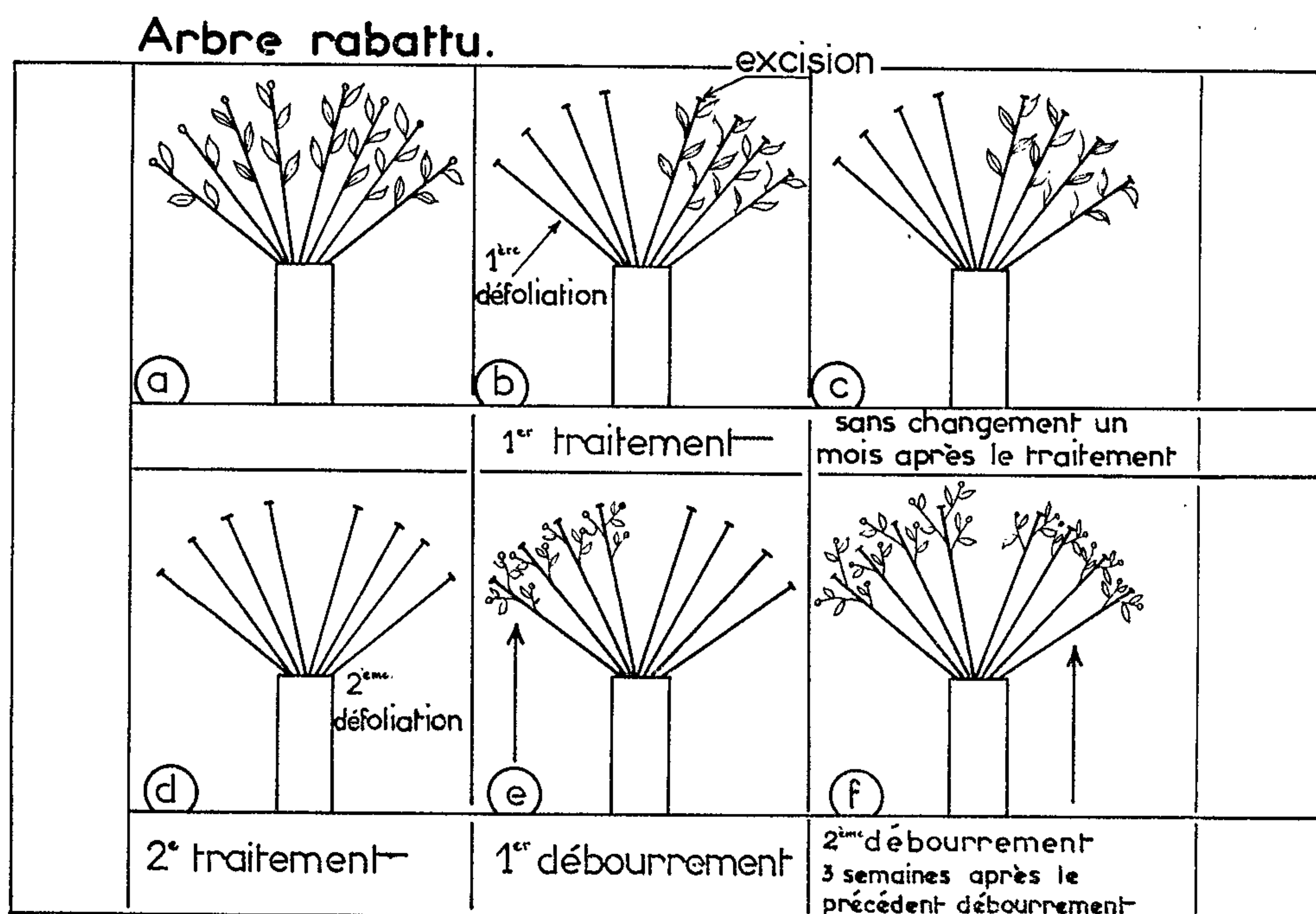


Fig. 1. — Corrélations entre rameaux résultant d'une inhibition foliaire. (ensemble des tiges juvéniles qui sont portées par des arbres âgés rabattus).

Des essais analogues, conduits avec des rameaux coupés encore pourvus de leurs bourgeons terminaux, aboutissent au même résultat, mais l'évolution est plus tardive. Dans ce cas, c'est l'apical qui évolue seul.

C. *Expériences de défoliation et de décapitation sur les arbres de plein champ non rabattus.* — Un lot de six arbres comparables, en repos, portant

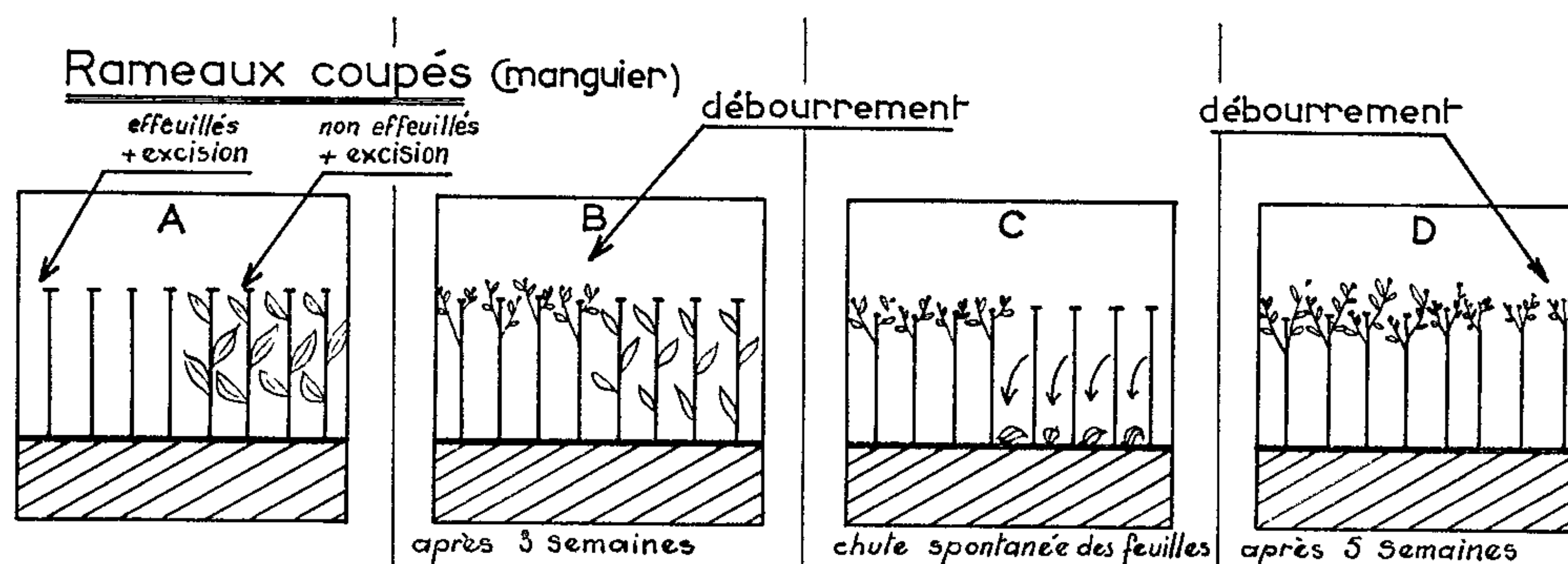


Fig. 2. — Influence inhibitrice des feuilles de grande taille chez le Manguier : expérience avec des rameaux coupés ayant cessé tout allongement (*voir* texte).

des limbes âgés, subit les traitements suivants : défoliation totale, défoliation partielle avec ou sans conservation des bourgeons terminaux (*fig.* 3).

Après trois semaines, le résultat est très net :

1° Arbre témoin (non effeuillé, non ébourgeonné) : pas de débourrement;

2° Arbre effeuillé à 100 % et privé des bourgeons terminaux : débourrement total;

3° Arbre non effeuillé et sans bourgeons terminaux : pas de développement;

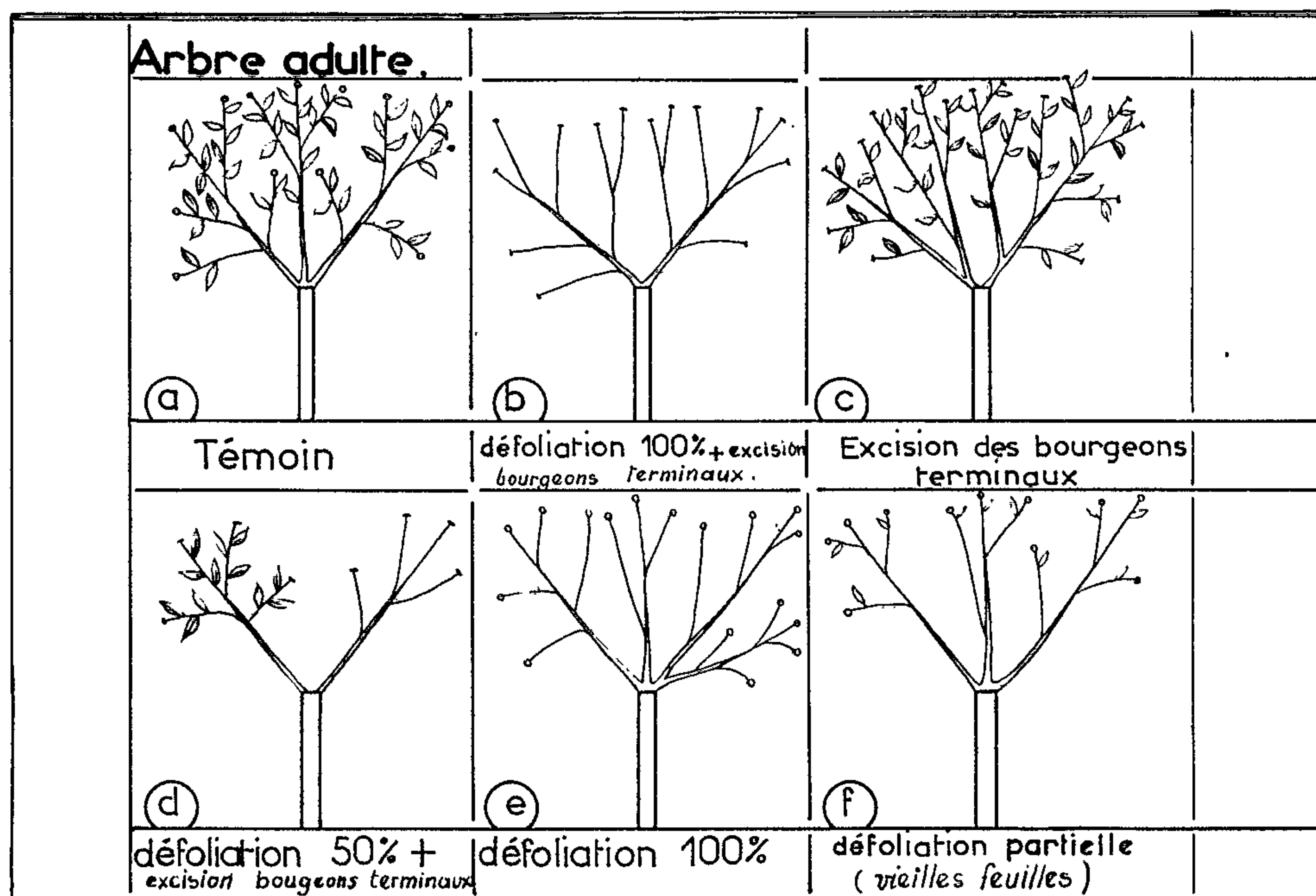


Fig. 3. — Schéma des expériences réalisées avec des arbres de plein-vent non rabattus pour montrer l'influence inhibitrice des feuilles de grande taille et celle du bourgeon terminal en repos (voir *texte pour les résultats obtenus*).

4° Arbre effeuillé à 50 % et privé des bourgeons terminaux : *débourrement à la fois sur la partie effeuillée et sur la partie non effeuillée;*

5° Arbre effeuillé à 100 % avec bourgeons terminaux conservés : les bourgeons terminaux évoluent seuls, mais plus tardivement que dans la série précédente;

6° Arbre effeuillé partiellement (vieilles feuilles enlevées) avec bourgeons terminaux conservés : pas de débourrement comme chez le témoin.

Ces expériences confirment l'existence d'un inhibiteur foliaire, mais elles montrent en outre que :

1° Cette influence n'est plus suffisante pour faire apparaître des corrélations entre rameaux. Les limbes âgés sont donc moins inhibiteurs que les limbes adultes mais jeunes des pousses juvéniles (arbres rabattus).

2° Les bourgeons terminaux, bien qu'en repos apparent, jouent un rôle important : *a.* sur les arbres effeuillés, ils se développent seuls, donc ont une aptitude à la croissance plus forte que celle des axillaires, aptitude due sans doute à leur taille plus grande ; *b.* ils empêchent tout débourrement sous-jacent et sont donc inhibiteurs ; *c.* ils débourrent plus tard que les axillaires des rameaux décapités, donc semblent légèrement dormants, alors que ces derniers ne le sont pas ; *d.* ils ajoutent leur pouvoir inhibiteur à celui des feuilles de grande taille pour empêcher toute évolution sur le dernier arbre, c'est-à-dire qu'ils permettent aux corrélations entre rameaux de s'expliciter à nouveau.

Conclusion. — 1° Les feuilles de grande taille du Manguier possèdent un pouvoir inhibiteur sur les bourgeons axillaires comparable à celui constaté sur le Lilas.

2° Cette action inhibitrice exerce également un effet corrélateur. Il y a une transmission des inhibitions corrélatives d'un rameau à l'autre, conduisant à des apparences de dormance.

3° Elle varie avec l'âge des feuilles et coopère avec une dominance apicale, laissant entrevoir un lien possible avec les rythmes endogènes végétatifs du Manguier.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) P. Champagnat, *Rev. gen. Bot.*, 62, 1955, p. 1-47.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Tananarive, Madagascar.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Inhibition de croissance et tubérisation.*
Note (*) de M. **Jean-Claude Courduroux**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le mécanisme essentiel dans tout phénomène de tubérisation apparaît comme un processus d'inhibition. Une inhibition de nature auxinique ou osmotique permet d'obtenir expérimentalement la tubérisation *in vitro* de bourgeons qui, en conditions normales, donnent des pousses longues.

Il est possible de provoquer *in vitro* la tubérisation de bourgeons de tubercules de Topinambour. Nous avons émis l'hypothèse que cette tubérisation était subordonnée à une faible vitesse de croissance du bourgeon. Pour arriver à ces conclusions il est nécessaire d'utiliser des tubercules dormants, la vitesse de croissance convenable est alors obtenue par une plus ou moins forte levée de dormance [1].

Ces expériences sont réalisables avec des tubercules récoltés entre le 1er octobre et le 15 décembre. Par contre, *à partir de janvier, les bourgeons repiqués sur notre milieu témoin donnent tous des pousses longues et grêles.*

Nous avons donc utilisé ces bourgeons. Pour confirmer notre hypothèse, il fallait provoquer leur tubérisation en remplaçant la levée de dormance partielle par un *frein d'origine extérieure.* Nous sommes parvenus à ce résultat par une inhibition de croissance de type auxinique ou de type osmotique.

1. Techniques. — Sur un milieu de culture classique renfermant 4 % de saccharose [1], nous repiquons des bourgeons portés par une petite pyramide de parenchyme. Les échantillons sont ensuite maintenus à 24°C à l'obscurité dans une étuve bactériologique. On mesure la longueur L et le diamètre l de l'entre-nœud le plus renflé de chacune des pousses, après 6, 12, 18 et 24 semaines d'expérimentation; on établit ensuite le rapport moyen l/L pour une série expérimentale. C'est ce rapport qui représente l'indice de tubérisation moyen (I. T. moyen) d'une série, indice dont la signification a été discutée précédemment [1]. Cet indice est d'autant plus fort que la pousse est plus tubérisée.

2. Inhibition auxinique. — Une concentration de 1 mg/l d'acide naphtalène acétique (ANA) ajoutée à notre milieu témoin a donné des résultats très probants :

1° les témoins se sont tous développés en pousses longues. Pour trois séries de 12 tubes, le I. T. moyen varie entre 0,027 et 0,035 après 6 semaines;

2° l'inhibition des bourgeons a été totale en présence de ANA et ceci pendant une période de 12 semaines environ;

3° lorsque ces bourgeons présentent ensuite le premier signe de croissance, la pousse formée est alors immédiatement tubérisée. Le I. T. moyen après 24 semaines est respectivement de 0,90, 0,84 et 0,99 pour chacune des trois séries représentant un total de 40 échantillons.

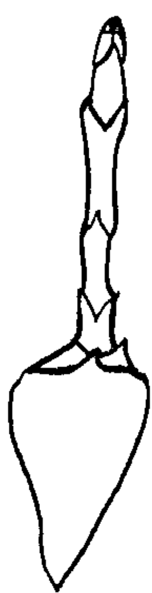


Fig. 1. — Pousse courte (6 semaines), 15 % de saccharose.



Fig. 2. — Pousse courte tubérisée (12 semaines), 15 % de saccharose.



Fig. 3. — Tubercule apical (18 semaines), 15 % de saccharose.

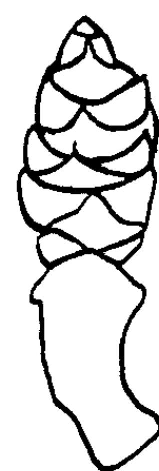


Fig. 4. — Tubercule (12 semaines), 4 % de saccharose + 21 % de mannite.

Fig. 1 à 4. — Tubérisation par inhibition d'origine osmotique.

L'action d'une telle concentration de ANA est évidemment très brutale. L'inhibition est de longue durée, et lorsque la croissance s'amorce, la levée d'inhibition est tellement lente que la pousse tubérise directement.

L'association de conditions favorables à la multiplication cellulaire (24°C + milieu de culture) et d'une inhibition énergique de la croissance axiale se traduit donc par la tubérisation directe des bourgeons.

3. Inhibition osmotique. — Notre milieu témoin ne renferme que 4 % de saccharose. Des concentrations en sucre beaucoup plus fortes ont été utilisées pour augmenter la pression osmotique du milieu de culture et ainsi perturber la croissance des bourgeons.

Constatons tout d'abord que les bourgeons sur milieu témoin ont toujours le même comportement (pousses longues, après 6 semaines et ensuite résultats non mesurables, les tiges étant longuement enroulées à l'intérieur des tubes).

a. Action de différentes concentrations de saccharose. — Une concentration en saccharose de 8 % (I. T. moyen : 0,049) ne nous a pas apporté de différence significative par rapport aux témoins (I. T. moyen : 0,040).

Par contre, à partir de 12 % et surtout de 15 % on observe après 6 semaines une inhibition marquée de la croissance. Les pousses sont courtes, les entre-nœuds réduits mais encore peu renflés (*fig.* 1). Le I. T. moyen est tout de même nettement supérieur à celui des témoins (0,15 à 0,24 contre 0,026 à 0,040).

Il faut attendre la douzième semaine pour voir s'amorcer la tubérisation des entre-nœuds les plus apicaux (*fig.* 2). C'est après 18 semaines que l'on peut décrire des figures de tubérisation que nous qualifions de « tubercules perchés » ou apicaux (*fig.* 3). Le I. T. moyen atteint à ce moment-là une valeur de 0,30 environ.

Les échantillons obtenus se présentent sous la forme d'un petit axe grêle d'une dizaine de millimètres terminé par un renflement apical qui est un véritable tubercule. D'après nos observations antérieures [1], on peut donner l'interprétation suivante de ce résultat : la forte concentration en sucre ralentit le développement du bourgeon, ce ralentissement est faible au début (pousse courte) puis progressivement plus intense, on atteint la vitesse de croissance limite permettant la tubérisation des entre-nœuds les plus proches du sommet.

b. Action de la mannite. — En associant aux 4 % de saccharose 21 % de mannite (l'ensemble équivalent en concentration moléculaire à 15 % de saccharose) l'inhibition est tout de suite forte et l'on observe la formation immédiate d'un petit tubercule (*fig.* 4) (I. T. moyen : 0,61 après 6 semaines; 0,73 après 18 semaines).

La mannite n'étant pas un sucre assimilable, le résultat est plus net car l'on peut supposer qu'on élimine l'antagonisme inhibition osmotique/stimulation trophique, possible avec uniquement 15 % de saccharose.

c. On peut enfin obtenir la tubérisation *immédiate* des bourgeons en *combinant inhibition osmotique* (15 % de saccharose) et *inhibition auxinique* (100 μg/l d'ANA). L'indice de tubérisation moyen est alors de 0,62 après 6 semaines et de 0,87 après 18 semaines.

L'ensemble de ces observations nous permet donc de penser que le phénomène essentiel dans la tubérisation est un processus d'inhibition

plus ou moins complète du fonctionnement du sommet végétatif d'un axe.

Dans les expériences que nous venons de décrire, cette inhibition est réalisée par un apport de ANA ou de glucides dans le milieu de culture, mais nous n'en concluons pas pour autant que l'auxine ou une forte pression osmotique sont responsables de la tubérisation normale d'une plante feuillée.

Nous pensons qu'il faut voir en premier lieu dans le processus de tubérisation tel qu'il s'observe dans la nature, un phénomène d'entrée en dormance de l'extrémité des stolons tout à fait comparable à l'entrée en dormance des bourgeons d'un végétal ligneux. Ce n'est que lorsque le ralentissement de la croissance axiale qui en découle est suffisant que peuvent se manifester la multiplication et l'hypertrophie des cellules de la moelle qui font l'originalité des plantes à tubercules.

Deux faits prouvent bien que cette inhibition de croissance est le mécanisme important de toute tubérisation : il est possible de faire tubériser des racines absorbantes de Ficaire ([2]) en rétablissant la dormance. Stein et Forrester ont obtenu la formation de renflements subapicaux sur des racines de Maïs ([3]) et des racines de Pois ([4]) en stoppant leur croissance par trempage dans l'eau lourde.

Dans ces deux exemples, la reprise de croissance s'accompagne toujours de la disparition de la tubérisation.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) J. C. Courduroux, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4122.
([2]) J. C. Courduroux, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3054.
([3]) O. L. Stein et G. M. Forrester, *J. Exp. Bot.*, 15, 1964, p. 146.
([4]) O. L. Stein et G. M. Forrester, *Planta*, 60, 1963, p. 349.

(*Laboratoire de Botanique,*
4-6, *rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sépale, pétale et feuille végétative chez le* Convolvulus arvensis *L. Évolution tératologique de la nervation.* Note (*) de M. **Michel Guédès**, présentée par M. René Souèges.

La tératologie confirme l'homologie de ces organes. On trouve tous les intermédiaires entre le sépale à nombreux faisceaux et à insertion trifasciculée et la feuille végétative à insertion unifasciculée, à pétiole à trois faisceaux, à limbe irrigué par des rameaux du médian. Le pétale conduit à un résultat voisin. Le pétiole du sépale foliarisé comporte de trois à sept faisceaux. Cela montre l'impossibilité de se fonder uniquement sur la différence du nombre de ceux-ci pour nier l'homologie entre deux organes.

L'étude de fleurs tératologiques est la méthode la plus sûre pour établir les homologies entre les phyllomes floraux.

Calice. — Les sépales normaux du *Convolvulus arvensis* L. (*fig.* 1) sont des lames vertes, à bords recouverts membraneux, à bords recouvrants munis de cils. Disposés suivant une préfloraison quinconciale, ils sont de tailles inégales et peuvent être répartis en deux hélices foliaires, comme ceux d'autres Convolvulacées [1]. Chaque sépale présente à sa base une quinzaine de faisceaux parallèles, se ramifiant à peu près dichotomiquement, mais avec des anastomoses transverses, et s'épanouissant à la partie supérieure. Trois traces les relient à la stèle, chaque latérale est soudée à la trace unique du pétale voisin.

Au cours de la foliarisation, cette soudure disparaît par naissance d'entre-nœuds entre le calice et la corolle, puis entre chaque sépale. Les différences de tailles restent évidentes.

Le sépale peu virescent (*fig.* 2) augmente de taille, devient cucullé à l'extrémité, et présente encore trois traces; une ou deux petites oreillettes non vascularisées se développent un peu en dessous du milieu de sa marge. Les ailes membraneuses se réduisent. Le nombre de faisceaux diminue tandis que deux ou trois (parfois quatre) troncs prennent de l'importance de chaque côté du médian. Puis les oreillettes sont irriguées par un rameau du faisceau le plus distal. Il y a alors une seule trace (*fig.* 4).

On trouve ensuite des sépales foliarisés (*fig.* 5), à une seule trace, sans bordure membraneuse, à oreillettes bien développées, irriguées par le faisceau le plus distal (ici, le 3), ainsi que par l'avant-dernier [2]. Le pétiole

LÉGENDES DES FIGURES.

Fig. 1-14 : Figures schématiques. — Fig. 1 : Sépale normal; Fig. 2-10 : Sépales virescents; Fig. 11 : Sépale très virescent, analogue à une feuille végétative; Fig. 12 : Début de dialyse de la corolle; Fig. 13 : Pétale transformé en un petit appendice sépaloïde verdâtre; Fig. 14 : Pétales isolés, munis d'oreillettes. — Fig. 15 : Schéma de la base du carpelle chez le *Prunus serrulata* Lindl. — Fig. 16 : Base de la feuille du même. Lignes pointillées horizontales : niveau d'insertion sur le réceptacle. M., faisceau médian; Ma, rameau de celui-ci; Or., oreillette; P., faisceau placentaire (ovulaire de Sterling); Par., faisceau pariétal (« *wing bundle* »); St. faisceau stipulaire. Faisceaux principaux notés 1, 2, 3 et 1′, 2′, 3′. 1 *a*, rameau de 1; 2 *a*, rameau de 2. L'écartement entre 2 et Ma, 2 et 1 *a* est exagéré au niveau des oreillettes.

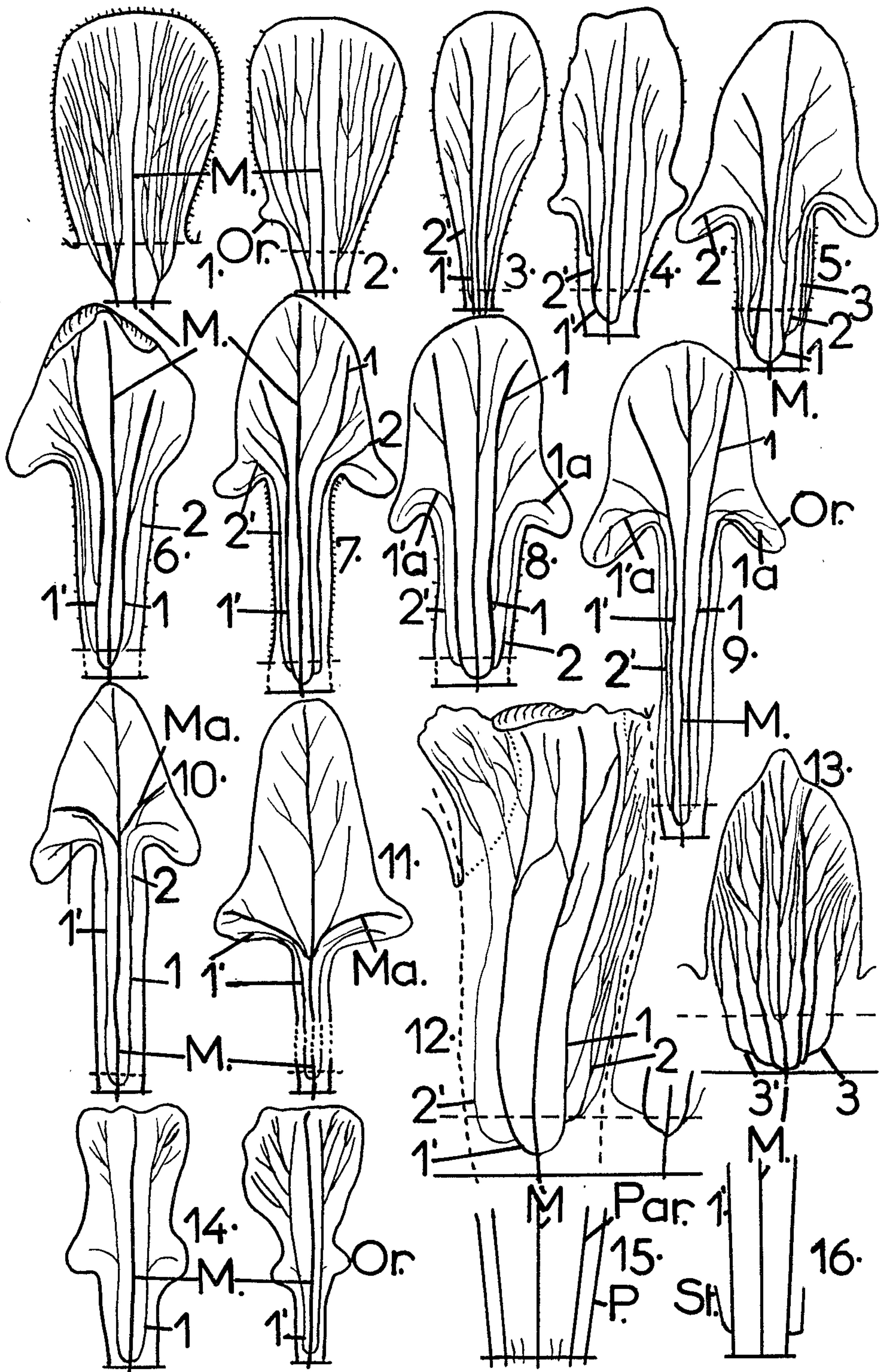


Fig. 1 à 16.

de cette feuille imparfaite est court et large. Il s'allonge dans les stades ultérieurs (*fig.* 7). Chaque faisceau principal du pétiole peut émettre un fin rameau parallèle (*fig.* 5 et 6).

L'allongement du pétiole peut aussi se produire sans différenciation d'oreillette (*fig.* 3 et côté droit). Une lame membraneuse peut subsister dans un sépale très foliarisé (*fig.* 6). Le sépale de la figure 6 a cinq faisceaux pétiolaires principaux, 1 et 1′ se ramifient, mais à des niveaux très différents. Un sépale peut aussi avoir une oreillette irriguée par un *rameau* du faisceau 2, l'autre par celui-ci tout entier. Ces dissymétries entre les deux moitiés d'une feuille sont bien connues.

Le sépale 7 présente cinq faisceaux pétiolaires, mais les oreillettes sont irriguées toutes deux par un rameau (2 *a*) du faisceau 2 (peut-être homologue du faisceau 3 du sépale 5, mais inséré plus haut).

Dans le sépale 8, chaque oreillette reçoit le faisceau 2 (en entier ainsi qu'un rameau du faisceau 1, 1 *a*, dont le symétrique (1′ *a*) est inséré bien plus haut.

Dans le sépale 9, le faisceau 2 est anastomosé à 1 *a*. La forme de feuille végétative est évidente. Son pétiole a cinq faisceaux, chaque oreillette reçoit encore 1 *a* ou 1′ *a*, insérés très haut et ramifiés.

Dans le sépale 10, tout le faisceau 1 passe dans l'oreillette, il est connecté avec Ma, qui est un rameau du médian. L'oreillette de droite présente un reste du faisceau 2, mais inséré vers le tiers supérieur du pétiole.

En 11, le stade à trois faisceaux est atteint. 1 et 1′, très réduits, passent dans les oreillettes, ils se comportent comme les faisceaux 2 (*fig.* 8). Cette disposition, où l'oreillette est irriguée surtout par Ma, est celle de la feuille végétative, tout le limbe est vascularisé par des rameaux du médian.

Corolle. — Chaque pétale présente normalement une zone médiane irriguée par trois faisceaux principaux, et deux ailes latérales soudées à leurs homologues des pétales voisins. Des faisceaux 2 et 2′ rameaux de 1 et 1′, montent dans la partie distale et reçoivent des rameaux. La corolle en voie de dialyse (*fig.* 12) montre encore cela.

Nous n'avons pas observé de transformation en feuille végétative parfaite, mais seulement en petits appendices à nombreux faisceaux parallèles (*fig.* 13), sépaloïdes, ou munis d'oreillettes rudimentaires et d'un pétiole trifasciculé (*fig.* 14); comparables, quoique bien plus petits, à un sépale tel que celui de la figure 8, dont les faisceaux 2 et 2′ manqueraient. Ceci semble suffisant pour admettre que la corolle gamopétale est bien formée de pétales soudés, ce qui a été nié ([3]). On a d'ailleurs décrit la transformation des pétales d'une Convolvulacée en feuilles végétatives parfaites ([4]).

Les oreillettes apparaissant vers le milieu de la marge des sépales et pétales, ceux-ci représentent, en hauteur, toute la feuille végétative, à la différence de certains sépales homologues de *bases* foliaires ([5]).

On voit que le nombre de faisceaux et de traces peut varier entre deux organes sans que leur homologie soit contestable, ce qu'admettaient divers

auteurs anciens. Or Sterling (6) soutient actuellement que l'existence de traces ovulaires supplémentaires dans le carpelle des Rosacées suffit à faire supposer que des arbuscules ovulifères se seraient *ajoutés* à une partie foliaire principale (*fig.* 15 et 16). Une telle idée ne peut être acceptée sans d'autres arguments, si l'on tient compte de la possibilité de larges variations de vascularisation d'un phyllome, dont un exemple est donné ici. Nous étudierons d'ailleurs ultérieurement le cas d'une Rosacée (*Prunus serrulata* Lindl.) où le carpelle foliarisé permet des observations comparables.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) M. Lefort, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 11e série, 12, 1952, p. 195.

(2) Ad. Steinheil, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2e série, 8, 1837, p. 257.

(3) L. Plantefol, *L'ontogénie de la fleur*, Paris, 1949, p. 101-102.

(4) J. Miège et R. Nozeran, *Natur. Monspel.* (Montpellier), 11, 1959, p. 61.

(5) H. Hallier, *Arch. néerl. Sc. ex. nat.*, 3e série, 1, 1912, p. 146; A. Arber, *Monocotyledons*, ... Cambridge, 1925, p. 115-116; H. Baum, *Oest. Bot. Z.*, 97, 1950, p. 1.

(6) Cl. Sterling, *Bot. Gaz.*, 115, 1953, p. 196; *Amer. J. Bot.*, 51, 1964, p. 36 et 354.

(11, *rue Edgar Quinet,-Tours, Indre-et-Loire.*)

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude écologique des modifications de l'assimilation de plantes d'ombre de* Teucrium scorodonia *L. transportées en pleine lumière.* Note (*) de Mme **Marianne Mousseau** [1], présentée par M. Lucien Plantefol.

Le passage en pleine lumière des pieds d'ombre de *Teucrium scorodonia*, plante très tolérante vis-à-vis de l'éclairement, provoque des modifications dans le cours journalier de l'assimilation. Ces modifications évoluent au cours du cycle végétatif de la plante et semblent démontrer une adaptation progressive du *Teucrium* à l'ombrage.

Des recherches entreprises sur l'assimilation du CO_2 dans les conditions naturelles d'une espèce très tolérante vis-à-vis de l'éclairement, le *Teucrium scorodonia* L. (Labiées) [1], nous ont amenée à étudier le comportement de plantes placées dans des conditions d'éclairement différentes de celles de leur croissance. Les observations suivantes portent sur les variations du cours journalier de l'assimilation des pieds d'ombre de cette espèce à la suite de leur transfert en pleine lumière.

Matériel et techniques. — Le *Teucrium scorodonia* L. a été cultivé en pots, sur du terreau, à partir de fragments de rhizomes provenant d'une seule plante initiale. Une partie des plantes était placée sous un écran en toile de jute réduisant l'éclairement à environ 15 % de l'éclairement incident total. Dans le but de nous rapprocher le plus possible des conditions naturelles, nous n'avons placé les plantes sous ces écrans qu'au moment de la feuillaison des arbres, vers la fin d'avril; les jeunes pousses avaient été laissées en pleine lumière jusqu'à cette époque.

L'*intensité photosynthétique nette* a été enregistrée, à raison d'un point toutes les neuf minutes, à l'aide d'un analyseur de gaz par absorption dans l'infrarouge. Les observations ont été faites sur des paires de feuilles médianes qui s'étaient développées entièrement à l'ombre; elles ont été répétées de façon continue au cours de l'année sur un grand nombre de plantes.

L'*intensité moyenne d'assimilation par unité de surface* a été calculée pour chaque journée d'expérience en faisant la moyenne journalière de toutes les valeurs obtenues.

Nous avons suivi l'assimilation d'une même plante à l'ombre, puis à la lumière, pendant deux journées de beau temps consécutives dont les conditions météorologiques étaient aussi semblables que possible.

Résultats (*fig.* 1). — Par beau temps, lorsqu'on transporte pour une journée un pied d'ombre à la lumière, l'évolution diurne de l'assimilation est modifiée. En condition ombragée, l'assimilation atteint son maximum matinal entre 9 h 30 m et 11 h, puis se maintient en un palier plus ou moins régulier tout au long de la journée. En pleine lumière, le maximum matinal est atteint plus tôt qu'à l'ombre; puis on observe une chute rapide

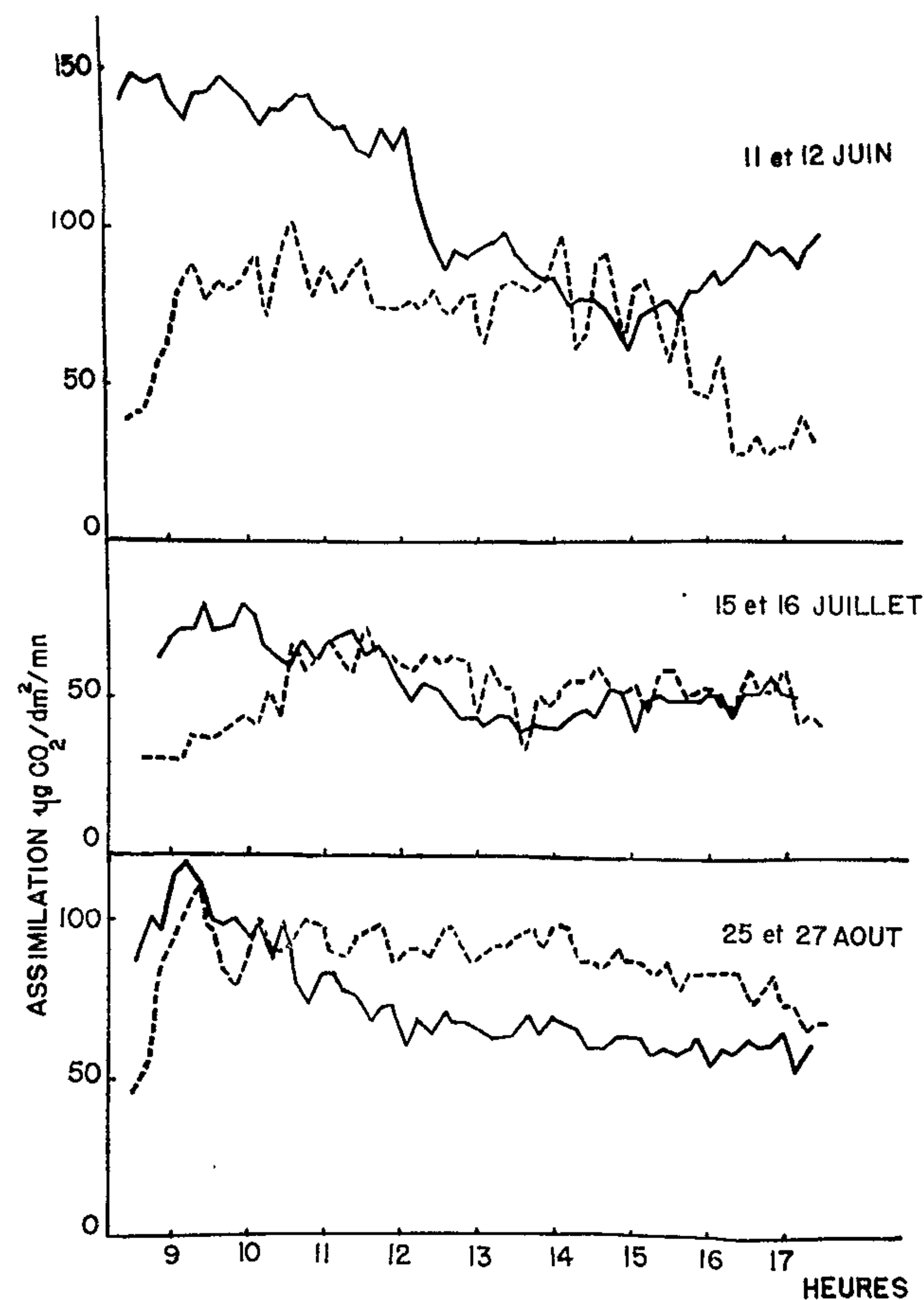
entre 10 h et 12 h; la photosynthèse atteint alors un niveau plus faible qui se maintient souvent jusqu'au soir.

Cependant, si l'allure de ces courbes reste sensiblement constante au cours de l'année, la relation entre les valeurs de l'intensité moyenne d'assimilation journalière sous les deux conditions d'éclairement évolue, comme le tableau I en donne des exemples.

TABLEAU I.

Évolution de l'intensité moyenne d'assimilation journalière de pieds d'ombre de Teucrium scorodonia L. *transportés en pleine lumière à trois époques différentes du cycle de végétation.*

Dates.	Intensité moyenne d'assimilation (en µg CO_2/dm²/mn). à l'ombre.	à la lumière.	Variations en % de la valeur initiale à l'ombre.
11 et 12 juin	74	112	+51
15 et 16 juillet	50	48	+ 3
25 et 27 août	75	62	−17



Courbes diurnes d'assimilation de pieds d'ombre de *Teucrium scorodonia* L. à trois époques différentes du cycle de végétation, pour deux journées consécutives.
------- à l'ombre (éclairement incident : environ 15 %);
——— à la lumière (éclairement incident total).

En juin, l'assimilation augmente nettement lorsque la plante est mise en lumière directe; cette augmentation devient très faible et même presque négligeable le mois suivant; enfin, en août, on observe une diminution sensible de l'assimilation moyenne journalière (*cf.* aussi *fig.* 1).

CONCLUSIONS. — On sait que les plantes sciaphiles sont particulièrement sensibles au rayonnement solaire direct. Entre autres, la diminution de photosynthèse apparente chez des espèces dont la croissance s'est effectuée à l'ombre, lorsqu'on les soumet à des éclairements forts et prolongés, est un phénomène connu. Ainsi, Böhning (2), soumettant des feuilles d'ombre de Pommier à de fortes intensités d'éclairement pendant plusieurs semaines, constata une importante diminution de la moyenne d'assimilation journalière dès le second jour d'expérience. Il considère que ce comportement de la plante souligne une réaction de celle-ci aux conditions lumineuses dans lesquelles s'est faite sa croissance.

Notre travail montre que ces modifications de l'assimilation induites par l'exposition à un éclairement plus intense ne se font que progressivement chez une espèce tolérante comme le *Teucrium scorodonia*. Cinq à six semaines après leur passage en condition ombragée, les plantes réagissent encore comme des plantes de pleine lumière; puis il existe une période de transition où leurs réactions sont intermédiaires; enfin, ce n'est qu'au mois d'août, soit après douze semaines environ, qu'elles présentent leurs caractères d'ombre définitivement fixés. Dans ce cas, on peut sans doute parler d'un ajustement progressif à l'ombrage.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) M. MOUSSEAU, *Étude écologique de la photosynthèse des formes d'ombre et de lumière, de* Teucrium scorodonia *L.* [*Thèse* 3e *Cycle*, Paris, mars 1964 (non publiée)].

(2) R. H. BÖHNING, *Pl. Phys.*, 24, 1949, p. 222.

(*Laboratoire d'Écologie végétale, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, et Laboratoire du Phytotron, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ANTHROPOLOGIE. — *Hétérosis et dominance dans les populations humaines.*
Note (*) de M. Georges Olivier, présentée par M. Raymond Turpin.

Dans les populations humaines et pour les caractères polyfactoriels, l'hétérosis se présente comme une exagération de format de certaines dimensions seulement (et non de toutes); elle entraîne des modifications de proportions chez les hybrides. La dominance est le retour à l'un des types parentaux; elle ne diffère de l'hétérosis que par sa moindre intensité.

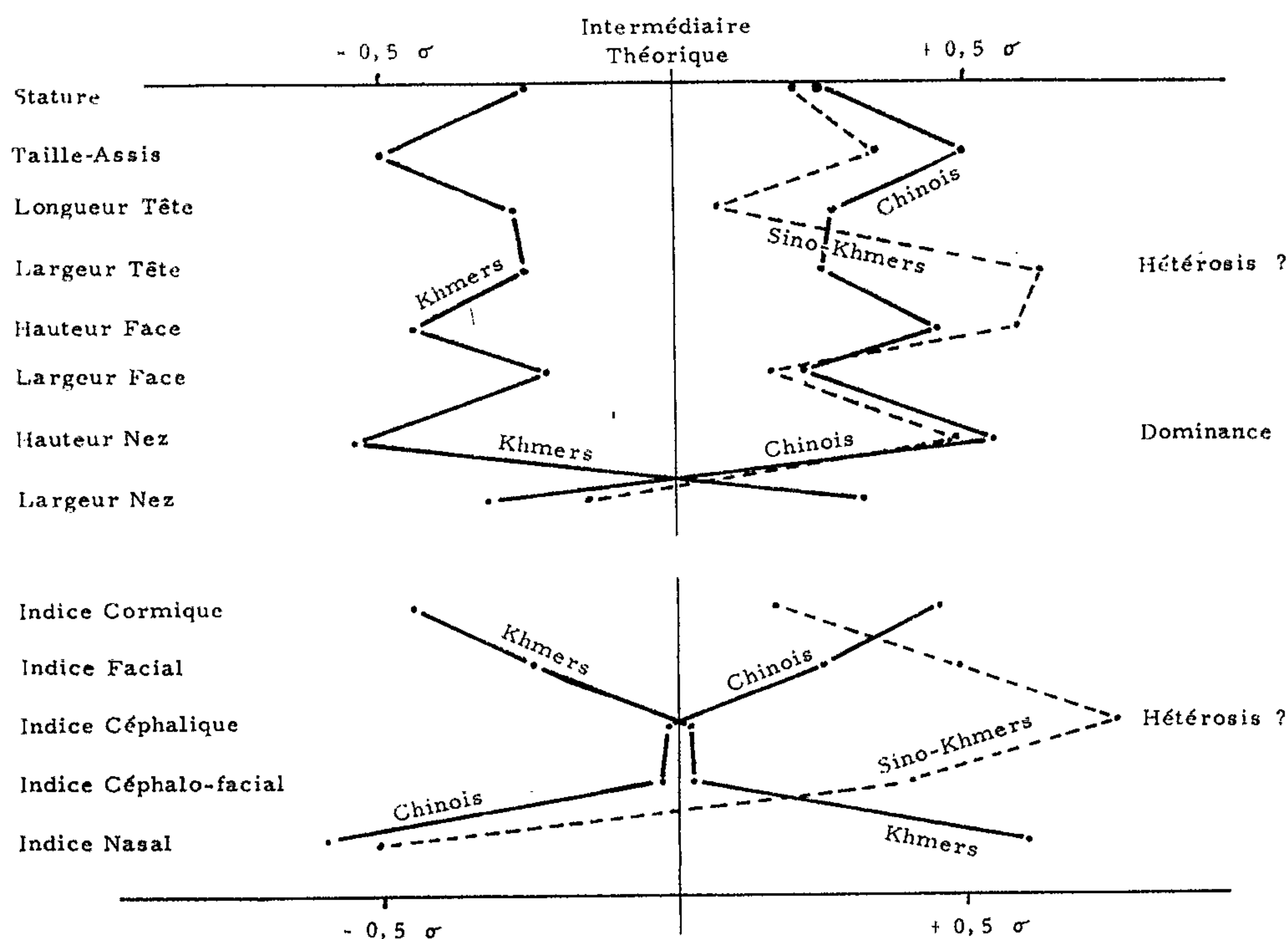
On a pris l'habitude d'imputer à l'*hétérosis* toutes les anomalies rencontrées lors de l'exogamie après ruptures d'isolats et croisements de micropopulations. Or, l'hétérosis signifie, en Botanique, une augmentation du format de l'hybride au lieu des caractères intermédiaires attendus, On oublie trop souvent de la rapprocher des phénomènes de *dominance*, tout aussi mystérieux en cas de caractères d'origine polygénique.

Le but de cette Note est de montrer la difficulté qu'il y a à distinguer les deux phénomènes lors du croisement de deux populations humaines. J'ai eu la bonne fortune de pouvoir observer des métis de première génération, provenant du croisement de deux populations voisines, les Chinois et les Cambodgiens, groupes ethniques qui diffèrent entre eux comme des Nordiques et des Méditerranéens. Seuls les caractères mesurables ont été étudiés et je me suis attaché à distinguer les différences de format, de celles de forme, c'est-à-dire les dimensions des proportions (*shape and size*).

1. *Les dimensions.* — Les hybrides sont toujours plus proches de l'une des populations parentales, en l'occurrence les Chinois. A part une exception, les différences entre cette population et leurs métis ne sont pas significatives, mais la déviation se fait toujours dans le même sens. Il semble donc y avoir une tendance générale au retour à l'un des types parentaux, comme si, dans le cas observé, il y avait dominance de la population la plus mongolique sur la moins mongolique.

L'exception réside dans la *largeur de la tête*, qui est plus forte chez les hybrides que chez les deux groupes parentaux; c'est le seul cas méritant le nom d'hétérosis, d'exacerbation du format, et encore ne s'agit-il que d'hétérosis localisé. Williams constate le même fait que moi sur des métis d'Amérindiens et d'Espagnols, alors que Sullivan observe des valeurs intermédiaires dans le même genre de métissage; au contraire, Herskovits sur les Noirs des U. S. A. et Mahalanobis sur les Anglo-Indiens constatent le phénomène inverse : la tête est plus étroite que chez les populations mères. D'autre part, de nombreux auteurs ont signalé que les hybrides pouvaient avoir aussi la tête plus courte que leurs parents. De même Herskovits remarque que la hauteur du nez des métis étudiés par lui présentait un retour à l'un des types parentaux.

L'étude plus poussée de mes documents fournit des renseignements intéressants : ainsi la *stature* des hybrides est plus grande que la moyenne attendue, mais la longueur de leurs membres inférieurs présente bien une valeur intermédiaire. L'hétérosis a donc joué essentiellement sur la hauteur du tronc (représentée par la taille-assis), et non sur l'ensemble du corps C'est l'inverse qu'on constate en comparant des groupes endogames et exogames (Hulse). On conçoit combien je regrette de n'avoir pas disposé de dimensions transversales du tronc, pour lesquelles il peut en être de même.



Déviation des dimensions des hybrides et de leurs populations parentales par rapport à un intermédiaire théorique (calculée en écart-type général du C_{II}^2 de Penrose).

Si l'on compare globalement les trois populations par le C_{II}^2 de Penrose, on vérifie que les hybrides sont assez proches de leurs parents chinois (C_{II}^2 à 0,060) et presque aussi loin de leurs parents Khmers (C_{II}^2 à 0,52) que les Chinois le sont des Khmers (C_{II}^2 à 0,60). Cette distance globale est due surtout aux dimensions longitudinales du tronc et de la tête : taille-assis, longueur de la tête, hauteur de la face et du nez, auxquelles s'ajoute la largeur de la tête. Il est remarquable que, chez les métis, toutes ces dimensions longitudinales ont une variabilité plus faible que celles des groupes parentaux, lesquelles sont moins fortes que celles collationnées par Trevor dans sa remarquable étude de cette question. Seule la largeur du nez nous fournit une variabilité plus élevée que celles de Trévor.

2. *Les proportions.* — Pour les indices, on trouve des résultats en apparence semblables aux précédents : retour au groupe parental chinois. Les indices céphalique, facial et céphalo-facial exagèrent même la tendance de ce groupe, mais la différence n'est significative que pour l'indice céphalique, si bien que les métis ont la tête plus arrondie que leurs deux parents, lesquels ne différaient pas entre eux; donc l'influence de l'hétérosis sur la largeur de la tête se manifeste dans les proportions. Ce fait a déjà été constaté par Williams, sur les métis entre Amérindiens et Espagnols, par Sullivan dans un métissage semblable et par Mahalanobis chez les Anglo-Indiens, alors que des valeurs intermédiaires entre les groupes parentaux ont été signalées pour les métis entre Noirs et Européens. Par contre, ceux-ci présentent un indice facial, tantôt plus faible que leurs parents (Jamaïcains de Davenport), tantôt plus fort que les groupes parentaux (mulâtres des U. S. A. d'Herskovits), ce dernier résultat étant celui que j'ai observé. L'indice nasal est d'ordinaire intermédiaire dans les données des auteurs, alors qu'il présente un retour au type parental chinois chez les Sino-Cambodgiens. Mais la largeur de la tête et la hauteur de la face semblent jouer un rôle prépondérant dans les modifications de proportions chez les hybrides; ce rôle peut varier d'une population à l'autre : il y a différents types de brachycéphalie et une face large n'est pas toujours une face basse.

L'usage du test de Penrose fournit des différences globales de proportions très semblables entre les deux populations mères (0,655) et entre les Khmers et leurs métis (0,642), alors que les Chinois sont très proches des métis (0,148). L'analyse des résultats montre que c'est surtout l'indice nasal qui intervient dans la distance entre ces populations.

	Chinois du Cambodge.			Sino-Khmers.			Khmers du Cambodge.			Tests *t* de Student.		
	N.	M.	σ.	N.	M.	σ.	N.	M.	σ.	Chinois et métis.	Khmers et métis.	Chinois et Khmers.
Stature.......	(51)	163,785	5,70	(51)	163,60	4,56	(365)	161,055	5,65	0,18	3,61	3,2
Taille-assis....	(51)	87,78	2,87	(51)	87,29	2,35	(50)	84,69	4,04	0,95	4,73	3,73
Longueur tête.	(52)	182,73	7,17	(51)	180,60	5,36	(365)	179,39	5,71	1,71	11,9	11,3
Largeur tête...	(52)	154,09	5,90	(51)	156,0	5,535	(365)	151,52	4,786	2,58	5,25	4,85
» face...	(52)	140,96	5,16	(51)	140,7	5,42	(365)	138,71	5,12	0,25	2,49	2,95
Hauteur face...	(52)	121,67	5,45	(51)	122,5	5,51	(365)	116,51	5,74	0,77	7,25	6,35
» nez...	(52)	53,96	3,26	(51)	53,88	3,025	(365)	50,44	3,30	0,13	7,0	7,37
Largeur nez...	(52)	38,0	2,44	(51)	38,45	3,00	(365)	39,83	2,86	0,81	3,03	4,86
Ind. cormique.	(51)	53,66	1,26	(51)	53,33	1,07	(50)	52,60	1,16	1,43	3,31	4,40
Ind.céphalique.	(52)	84,26	4,38	(51)	86,48	4,08	(365)	84.53	3,00	2,67	3,29	0,43
Indice céphalo-facial.......	(52)	91,40	2,68	(51)	90,23	3,20	(365)	91,52	2,855	1,62	2,74	0,875
Indice facial...	(52)	86,30	4,175	(51)	87,33	4,87	(365)	84,02	4,40	1,15	4,60	3,65
» nasal...	(52)	70,47	5,40	(51)	71,06	6,58	(365)	79,26	7,43	0,70	8,25	10,7

3. *Discussion.* — On arrive ici au nœud du problème : distinguer l'hétérosis de la dominance d'un groupe de gènes. Il semble qu'il s'agisse d'une question de degrés. L'hétérosis se manifesterait comme une exagération de la dominance (« *overdominance* » des Anglo-Saxons); dans l'exemple étudié, on peut lui attribuer les modifications de largeur de la tête et de hauteur du visage. La dominance polygénique serait le simple retour à l'un des types parentaux; dans notre cas, il s'agirait des caractères typiquement mongoliques : ainsi le volume du tronc et la finesse du nez; on peut y ajouter des caractères descriptifs non étudiés ici : peau plus claire, bride mongolique plus constante, cheveux plus souvent droits et raides. Au contraire, les dermatoglyphes de ces deux populations manifestent de l'hétérosis pour les empreintes digitales : exacerbation du nombre des tourbillons et de la rareté des boucles radiales, alors qu'il ne s'agit que de caractères oligofactoriels.

Pour résoudre cette distinction de l'hétérosis avec la dominance, il faudrait d'autres observations, prêtant moins aux critiques que les miennes. Je me rends compte en effet des insuffisances de mon échantillon : ainsi le nombre des sujets est trop faible dans deux des séries, si bien que le poids de la troisième intervient dans l'analyse statistique et dans la détermination de l'écart-type général. Par ailleurs, un des groupes parentaux est formé d'immigrants ou de leurs descendants, ce qui n'est pas la même chose; l'autre groupe en reçoit un flux génique constant, que j'ai essayé d'éliminer en n'étudiant que des paysans; mais je tombe alors dans le problème des différences morphologiques en rapport avec le milieu socio-économique, et il est certain que les métis sino-cambodgiens appartiennent à un milieu social favorisé (au Cambodge) et que leurs mères l'étaient peut-être déjà.

Il faudrait savoir aussi ce qui se passe à la seconde génération, ou chez des quarterons (hybrides de retour) et vérifier également la classique fécondité des hybrides. Enfin j'ignore ce qu'il adviendrait dans les cas de métissage où les pères n'appartiennent pas tous à une population et les mères à l'autre.

Conclusions. — Dans les populations humaines, on peut utiliser le terme d'hétérosis lorsqu'il y a augmentation élective de certaines dimensions (et non de toutes); cela entraîne des modifications de proportions, donc de forme. Ainsi conçues, les manifestations phénotypiques de l'hétérosis apparaissent comme une *exagération de la dominance.* La réalité génotypique reste à expliquer en génétique polyfactorielle. En dehors du cas particulier de l'exogamie, l'anthropologiste peut difficilement distinguer l'hétérosis de la dominance.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(*Faculté de Médecine et Faculté des Sciences,*
45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

ZOOLOGIE. — *Sur le développement de la larve de* Doliolum denticulatum *Q et G.* Note (*) de M. **Jean-Claude Braconnot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Pour la première fois la larve de *Doliolum denticulatum* a pu être obtenue et élevée en laboratoire. Cette larve est tout à fait différente de celle qui est attribuée habituellement à cette espèce.

Parmi les larves de Doliolides, la seule qui soit bien connue et qui ne pose pas de problème de détermination est celle de *Doliolina mülleri* Krohn, dont Uljanin ([1]) a pu observer le développement complet au laboratoire. Elle a une enveloppe allongée et une queue à musculature différenciée et est caractérisée par le développement transitoire d'une vésicule entre la queue et le céphalentéron.

Un autre type de larve a été décrit par Neumann ([2]); elle possède également une enveloppe allongée, une corde et une musculature bien développées dans la queue mais n'a pas de vésicule. La suite du développement de cette larve aboutit, selon Neumann, à une larve à enveloppe sphérique, stade plus âgé que les précédents car la queue y est complètement résorbée. Ce deuxième type de larve a été attribué par Neumann à *Doliolum denticulatum* Q. et G.

Nous avons cherché à obtenir en laboratoire, par l'élevage de l'œuf extrait d'un gonozoïde de *Doliolum denticulatum*, la larve qui correspond à cette espèce. L'expérience a réussi le 29 mai 1964 à partir d'un seul gonozoïde présent dans nos pêches. Celui-ci portait dans l'ovaire un œuf beaucoup plus gros que les trois autres, nous l'avons libéré au moyen d'une aiguille fine sous le microscope. L'œuf mesurait environ 0,25 mm de diamètre et restait au fond du bac d'élevage. Environ 30 mn après, l'œuf montrait sa première division (*fig.* 1), 25 mn plus tard il en était au stade 4. L'œuf a été mis aussitôt en chambre fraîche en évitant les manipulations qui auraient pu nuire à son développement. Le lendemain, une larve allongée était visible (*fig.* 2) et l'enveloppe n'était distincte de la larve proprement dite que le soir de ce jour (*fig.* 3). Le céphalentéron n'était visible que le 3e jour au matin (*fig.* 4). Notre larve ne nageait pas, la queue ne montrait que quelques mouvements très faibles, ce qui est tout à fait différent de ce qu'on peut observer avec la larve vésiculée de *Doliolina mülleri* qui, à ce stade, nage comme un jeune poisson. Ensuite l'oozoïde se différenciait et la queue se résorbait peu à peu (*fig.* 5 et 6). La libération eut lieu alors que la queue était réduite à un nodule (*fig.* 7). Deux autres larves exactement identiques ont pu être observées le 16 juin 1964; elles provenaient de bacs à élevage où des gonozoïdes de *Doliolum denticulatum* étaient en attente, la ponte n'y a pas été provoquée.

A aucun moment du développement l'enveloppe de la larve n'est sphérique. La libération de l'oozoïde complet s'est effectuée sans ce stade décrit par Neumann. La larve à enveloppe sphérique est *un troisième type de larve*. L'erreur de Neumann provient du fait qu'il n'a jamais vu de larve jeune dans une enveloppe sphérique; quand plus tard (3) il a observé d'autres larves à enveloppe sphérique montrant un stade de résorption de la queue qui ne correspond pas à l'état relativement juvénile des organes du céphalentéron, il en a conclu que toutes les larves ne doivent pas avoir des développements identiques et que la queue peut se résorber plus ou moins tôt suivant les individus. Nous avons récolté dans nos pêches une grande quantité de ces larves à enveloppe sphérique à différents stades et même nous avons pu en observer le développement à partir de stades très jeunes (*fig.* 8 et 9). Ces larves du troisième type nous posent alors le problème de leur détermination, puisque jusqu'à présent elles n'ont pas été obtenues par développement direct d'un œuf pris dans un gonozoïde. Godeaux (4) qui a étudié le système nerveux dans les larves « à enveloppe sphérique et à queue peu différenciée » les a déterminées comme larves de *Doliolum denticulatum* selon les indications de G. Tregouboff. (Il pense que Neumann a attribué par erreur la larve allongée à *Doliolum denticulatum*.) Cette détermination nous semble exclue d'une part parce que notre élevage la contredit, d'autre part parce que nous avons pêché de grandes quantités de cette larve alors que les individus adultes de *Doliolum denticulatum* ont toujours été très rares dans nos pêches. Il semblerait d'après ces pêches et d'après la présence simultanée de ce type de larve et des adultes, gonozoïdes mûrs, de *Dolioletta gegenbauri* Uljanin que l'attribution de cette larve à cette espèce soit la plus vraisemblable. Nous nous proposons de résoudre de façon définitive cette question au moyen

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Œuf de *Doliolum denticulatum* au stade 2; le 29 mai 1964 à 17 h.

Fig. 2. — Larve, le 30 mai à 9 h 30 m (longueur totale : 0,75 mm environ).

Fig. 3. — Le 30 mai à 19 h 45 m, développement maximal de la queue (longeur totale : 1,35 mm environ).

Fig. 4. — Le 31 mai à 10 h 15 m, début du développement du céphalentéron, siphons visibles.

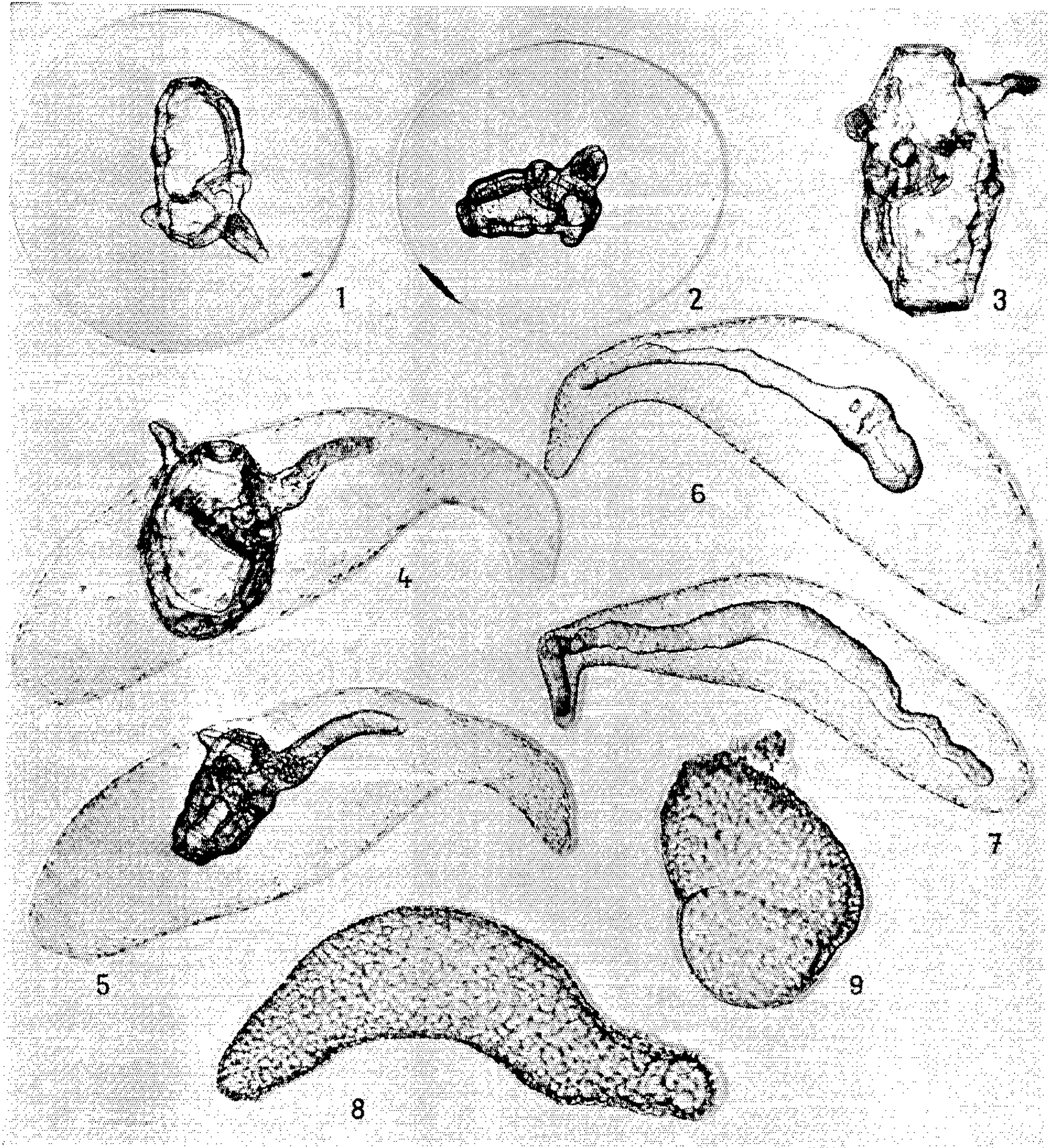
Fig. 5. — Le 1er juin à 17 h, début du développement de l'appendice dorsal.

Fig. 6. — Le 2 juin à 17 h.

Fig. 7. — Le 3 juin à 17 h, l'oozoïde est sorti de son enveloppe larvaire, la queue n'est plus qu'un nodule.

Fig. 8 et 9. — Larves dans une enveloppe sphérique toujours déterminées comme appartenant à *Doliolum denticulatum* (diamètre : 1,4 mm).

Remarque. — Les figures 3 à 7 sont à la même échelle. Toutes ces photographies sont déposées à la photothèque de la *Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer* (*Alpes-Maritimes*).


1
2
3
4
5
6
7
8
9

d'expériences identiques à celles que nous avons réalisées pour *Doliolum denticulatum*, malgré leur difficulté due à l'extrême fragilité des adultes de *Dolioletta.*

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) B. Uljanin, *Fauna u. Flora des Golfes von Neapel*, 10, 1884, p. 1-140.

(2) G. Neumann, *Wiss. Ergebn. deuts. Tiefsee Exped.*, 12, 1906, p. 95-243.

(3) G. Neumann, *Deuts. Südpolar Exped.*, 14, 1913, p. 1-13.

(4) J. Godeaux, *Thèse*, Uiversité de Liège, 1957, p. 157-258.

(Faculté des Sciences de Paris, Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

ZOOLOGIE. — *Métamorphose artificielle de larves d'Éponges, après dissociation et réagrégation des cellules larvaires.* Note (*) de MM. **Radovan Borojevic** et **Claude Levi**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les cellules des larves de *Mycale contarenii* (Martens) et d'*Adocia elegans* (Bow.), dissociées par l'EDTA, et réagrégées en sphérules, ne se réorganisent pas en organismes de type larvaire, mais en éponge normale. Au cours du processus, analogue à la métamorphose, la plupart des cellules flagellées sont phagocytées, mais certaines évoluent en choanocytes. Les cellules larvaires des deux espèces se réorganisent beaucoup plus facilement que les cellules dissociées des tissus adultes correspondants.

On sait que les cellules d'éponges peuvent être aisément dissociées et qu'elles forment, après réagrégation, des sphérules qui évoluent en éponges fonctionnelles. Bien que le schéma de cette réorganisation tissulaire soit bien établi, il faut cependant noter que la réussite d'une réorganisation après dissociation varie considérablement suivant les espèces et qu'un très grand nombre d'éponges dissociées ne peuvent se reconstituer complètement et ne forment parfois qu'avec difficulté des sphérules de réorganisation.

L'histogenèse de l'éponge à partir de la sphérule est très comparable à l'histogenèse postlarvaire que subit l'éponge lors de sa « métamorphose ». Chez les espèces (*Microciona prolifera, Ophlitaspongia seriata*, Spongillides) où ce double aspect de la morphogenèse a pu être étudié, on a constaté un comportement semblable des divers types cellulaires, notamment archæocytes, collencytes, pinacocytes et cellules granulaires. Les chambres vibratiles apparaissent aux stades correspondants, mais l'origine des choanocytes reste discutée (cellules flagellées larvaires ou archæocytes dans le cas de la métamorphose, ex-choanocytes ou archæocytes dans celui de la sphérule). Pour résoudre cette question et devant les difficultés que présente l'élimination de tous les choanocytes d'une suspension cellulaire, nous avons pensé qu'il serait plus facile d'utiliser des larves, dont on peut séparer l'épithélium de cellules flagellées du massif de cellules internes, sans choanocytes. Avant de réaliser cette expérience, nous avons étudié le comportement global des cellules larvaires dissociées, afin de connaître si le réorganisat évoluait en organisme mobile flagellé de type larvaire ou en petite éponge fixée.

Nous avons vérifié par cette méthode que la métamorphose de la larve et l'histogenèse définitive pouvaient être obtenues malgré la dissociation. Par la dissociation, suivie du dépôt de la suspension cellulaire sur le substrat, nous avons provoqué une métamorphose artificielle, en sautant la phase de fixation de la larve au substrat, qui correspond, en général, au début des processus métamorphiques.

Les larves de *Mycale contarenii* (Martens) et d'*Adocia elegans* (Bow.), récoltées après l'éclosion, ont été dissociées par une solution d'EDTA selon Curtis [1], tamponnée à pH 8,2 par du Tris et rendue isotonique à l'eau de mer. Après 10 mn on obtient une suspension régulière de cellules séparées. L'agrégation débute dès le lavage à l'eau de mer.

Les cellules larvaires de *Mycale contarenii* [2] se comportent comme les cellules dissociées d'une éponge adulte. Les cellules flagellées, comme les choanocytes, sont peu amœboïdes; les flagelles sont actifs jusqu'à l'incorporation des cellules dans l'agrégat. Les collencytes forment des pseudopodes filiformes et s'étalent sur le support; les archæocytes se déforment en lobopodes et se déplacent sans s'étaler. Une heure après la dissociation, les sphérules sont constituées et leur étalement se produit 36 h après,

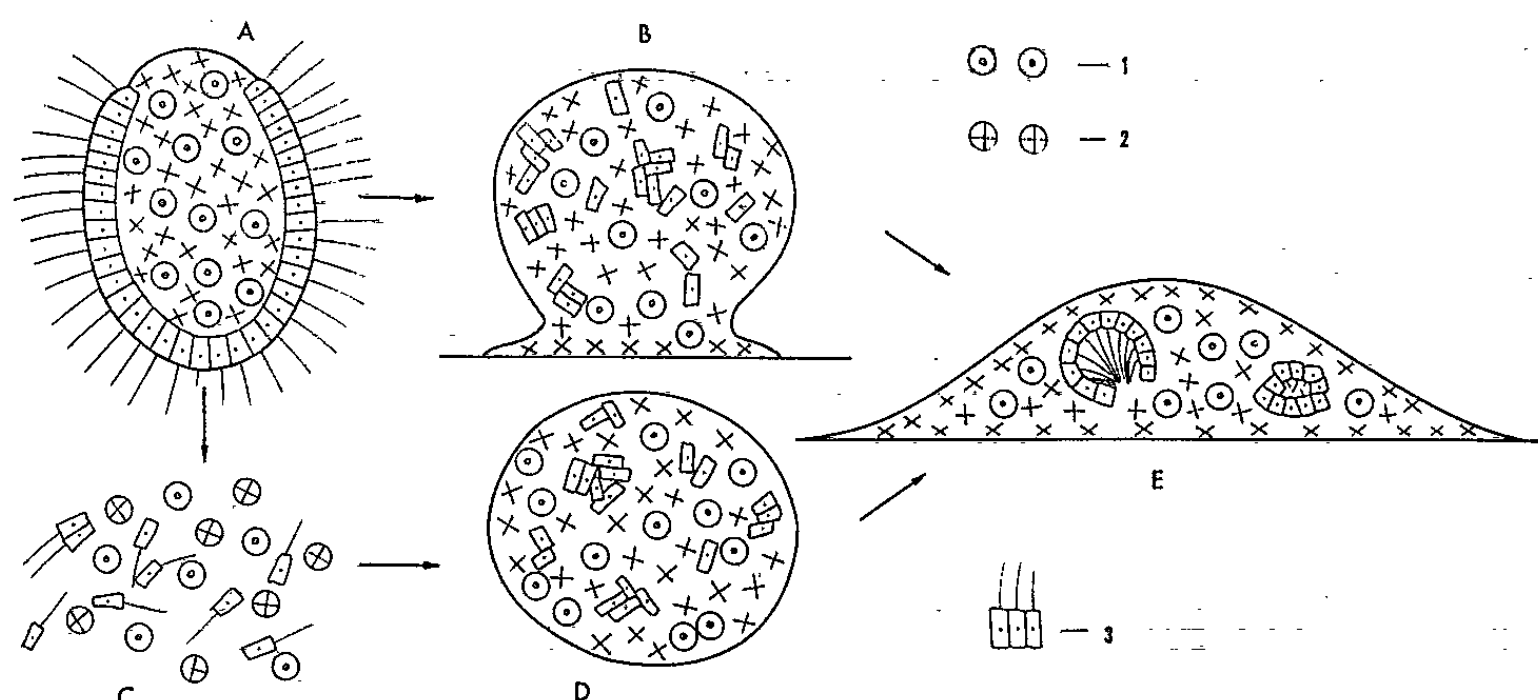


Schéma de l'organisation de l'Éponge *Mycale contarenii* (Martens) (E)
par métamorphose normale (A, B)
ou par réagrégation des cellules larvaires dissociées (C, D).
1, Archæocytes; 2, Collencytes; 3, Cellules flagellées larvaires et choanocytes.

environ. Chez *Mycale*, cet étalement est aussitôt suivi de la formation de corbeilles vibratiles et du système aquifère; chez *Adocia*, les sphérules s'étalent et confluent en formant une couche mince très mobile où les corbeilles apparaissent plus tard. Dans les deux cas, la morphologie des jeunes éponges obtenues après dissociation larvaire ou après métamorphose normale est identique.

Nous avons suivi les mouvements cellulaires dans les sphérules et contrôlé ces déplacements par la microscopie optique et électronique. Dès le début de la réorganisation, après la phase initiale d'agrégation, on constate une intense phagocytose des cellules flagellées par les archæocytes [groupes polynucléés de Delage [3]], qui atteint son maximum d'ampleur avant l'étalement de la sphérule; elle diminue ensuite et cesse 2 à 3 jours après. Les collencytes forment rapidement un épithélium pinacocytaire autour de la sphérule, puis la lame basale et marginale au cours de l'étalement. Les autres collencytes, internes, produisent du collagène. Par phagocytose, le nombre de cellules flagellées décroît au

cours de la réorganisation, mais nous n'avons jamais constaté leur disparition et nos observations confirment qu'il existe une continuité entre cellules larvaires flagellées et choanocytes.

On peut s'assurer de cette continuité par l'identité des caractères ultrastructuraux. Les cellules flagellées subsistent en petits groupes qui ont échappé à la phagocytose et s'organisent en corbeilles, en même temps que se développent collerettes et flagelles. Un processus analogue s'observe d'ailleurs au cours de la métamorphose normale. Des expériences encore incomplètes nous montrant l'évolution favorable de sphérules composées presque exclusivement de cellules larvaires internes, ne permettent pas d'exclure l'hypothèse que les choanocytes puissent dériver d'archæocytes, en l'absence anormale de cellules flagellées.

On peut donc constater que la réagrégation des cellules larvaires dissociées aboutit à la constitution d'une éponge normale, fixée, et que le processus concorde parfaitement avec celui de la métamorphose larvaire. Ce résultat est conforme à l'état de différenciation très précoce des cellules internes de la larve, archæocytes et collencytes dont le rôle essentiel au cours de la réagrégation sphérulaire trouve son parallèle lors de la phase de désorganisation larvaire qui marque le début de la métamorphose. Il n'est pas impossible que des cellules larvaires maintenues en suspension en milieu liquide se réorganisent en organismes de type larvaire.

L'extrême rapidité de la réorganisation des cellules larvaires dissociées de *Mycale* ou d'*Adocia* contraste avec les difficultés de la réorganisation des cellules adultes de ces mêmes espèces. Cette situation rappelle les réorganisations tissulaires des Métazoaires supérieurs, embryonnaires ou adultes, et pourrait indiquer que le tissu larvaire de ces éponges, malgré sa différenciation précoce, n'est pas l'équivalent du tissu adulte, dont il a pourtant les caractères histologiques.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) A. S. G. Curtis, *Nature*, 196, 1962.
(2) C. Levi, *Cahiers Biol. mar.*, 5, 1964.
(3) Y. Delage, *Arch. Zool. exp. gén.*, (2), 10, 1892.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Strasbourg* et *Station Biologique de Roscoff.*)

CYTOLOGIE. — *Dimorphisme spermien chez quelques Mollusques Prosobranches exotiques.* Note (*) de Mme **Liliane Renault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Une étude effectuée sur la spermatogenèse de Prosobranches récoltés à Tuléar a permis de reconnaître un dimorphisme spermien plus ou moins accentué chez une vingtaine de formes non encore étudiées de ce point de vue. Ce dimorphisme aboutit à des formes de spermatozoïdes apyrènes ou eupyrènes parfois selon des modalités observées récemment chez *Trivia arctica* (Montagu).

Parmi les 83 espèces de Prosobranches [1] dispersées dans 35 familles où ont été recensés ou décrits des faits de double spermatogenèse, une bonne proportion concerne des formes des côtes européennes. Aussi avons-nous profité d'un séjour à la Station marine de Tuléar (République Malgache) pour étendre nos connaissances à un plus grand nombre d'espèces exotiques.

Les seuls examens de frottis nous ont révélé l'existence de deux sortes de spermatozoïdes chez 21 formes où ce phénomène n'avait pas été signalé. Parmi ces 21 espèces, 5 appartiennent à des familles non mentionnées de ce point de vue jusqu'à présent (*Potamididæ*, *Harpidæ*, *Turridæ* et *Terebridæ*).

D'après le degré de modification du spermatozoïde atypique, il est possible de distinguer les trois catégories suivantes :

A. *Spermatozoïdes peu modifiés ou « filiformes ».* — Nous pouvons rattacher à cette catégorie six espèces étudiées représentant trois familles.

1. Neritidæ *Nerita undata* Chemn.

2. Muricidæ : *Thais pseudohippocastanum* Dautz.; *Ricinula morus* Lmk., *Jopas sertum* Lmk.

3. Fasciolariidæ : *Fasciolaria filamentosa* Lmk.; *Peristernia nassatula* Lmk.

Ces espèces présentent des types de spermiogenèse caractérisés par un processus de déroulement portant sur le noyau, la pièce intermédiaire et le flagelle. Ce mode de spermiogenèse coexiste avec une forme de développement typique par élongation du noyau de la spermatide. Ces deux modalités parallèles aboutissent à des spermatozoïdes qui diffèrent par la structure de la tête et de la pièce intermédiaire.

a. Le spermatozoïde typique possède un noyau compact uniformément colorable par les techniques de Feulgen et de Mann-Dominici. La pièce intermédiaire montre un renflement qui pourrait disparaître dans les vésicules séminales.

b. Le spermatozoïde atypique a une tête très fine, à structure ponctuée sur préparations colorées au Feulgen et qui prend un aspect fragmenté sur préparations colorées au Mann-Dominici. Cette particularité est semblable à celle que nous avons décrite chez *Trivia arctica* [2]. La pièce intermédiaire allongée chez *Jopas sertum* et *Fasciolaria filamentosa* semble

disparaître chez *Nerita undata*, *Thais pseudohippocastanum* et *Ricinula morus*.

On peut rapprocher les spermatides à noyaux arqués des formes considérées par Hyman ([3]) comme résultant d'une « spermiogenèse d'hiver » où se produisent des transformations qui, en dernier ressort, n'affecteraient en rien le spermatozoïde achevé.

Nos observations tendent, au contraire, à montrer qu'il existe deux types de spermatides, les unes à chromatine compacte, les autres à chromatine rassemblée au pourtour du noyau. Ces deux types de spermatides évoluent différemment et produisent deux types distincts de spermatozoïdes. L'existence de ces deux formes peut avoir échappé à Hyman qui n'utilisait comme technique nucléaire que l'hématoxyline ferrique, car la dualité des spermatozoïdes n'apparaît guère avec cette coloration.

B. *Spermatozoïdes profondément modifiés, oligopyrènes.* — Potamididæ : *Terebralia palustris* Brug. produit des spermatozoïdes atypiques à tête conique, acrosome effilé, flagelles multiples. Les spermatozoïdes typiques ont une tête punctiforme, une pièce intermédiaire allongée, un seul flagelle. Le dimorphisme est donc accentué. Des spermatozoïdes semblables ont été décrits chez les Cerithiidæ.

C. *Spermatozoïdes très profondément modifiés, apyrènes ou « vermiformes ».* — Leur caractérisation est bien plus aisée que celle des « filiformes » et nous nous bornerons à signaler leur présence dans 14 espèces étudiées représentant neuf familles :

1. Cypræidæ : *Cypræa felina* Gmel., *C. lamarcki* Gray.
2. Bursidæ : *Ranella granifera* Lmk.
3. Muricidæ : *Murex ternispina* Lmk.
4. Nassariidæ : *Nassarius arcularius* L.; *N.* (*Zeuxis*) *tænia* Gmel.; *N. coronatus* Brug.
5. Mitridæ : *Mitra* (*Vexillum*) *regina* Sow.; *M.* (*Vexillum*) *lyrata* Lmk
6. Harpidæ : *Harpa minor* Lmk.
7. Turridæ : *Turris tigrina* Lmk.; *Hemipleurotoma cingulifera* Lmk.
8. Conidæ : *Conus ebraeus* L.
9. Terebridæ : *Terebra dimidiata* L.

La proportion des spermatozoïdes atypiques varie dans une très large mesure. Elle n'est que de 1 à 2 % chez *Cypræa lamarcki*, moins de 10 % chez *Cypræa felina*, mais elle atteint 45 % chez *Zeuxis tænia* et même 75 % chez *Turris tigrina*.

Discussion. — La population de Mollusques Prosobranches dont l'étude a été entreprise du point de vue de la spermatogenèse a permis de constater que, si chez certaines espèces il y a production, à côté de spermatozoïdes typiques, de spermatozoïdes apyrènes, dans d'autres formes il existe, à côté de la lignée typique, une lignée parallèle qu'il est parfois difficile de mettre en évidence. L'évolution de cette dernière lignée se produit du

reste de façon variable et elle peut aboutir à des spermatozoïdes à peine distincts des spermatozoïdes typiques, les différences étant surtout accentuées au cours des premiers stades de la spermiogenèse.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) J. Dupouy, *Thèse*, Montpellier, C. N. R. S., 1964.
(2) L. Renault et A. Franc, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 252.
(3) O. W. Hyman, *J. Morphology*, 37, 1923.

(*Laboratoire de Biologie animale C. P. E. M. IV, Faculté des Sciences, 55, rue Buffon, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude d'une réponse de sudation après ingestion d'eau chez le sujet déshydraté.* Note (*) de M. **Stylianos Nicolaïdis**, présentée par M. Alfred Fessard.

Nous avons étudié à l'aide d'enregistrements hygrophotographiques très sensibles l'évolution du débit sudoral après ingestion d'eau chez des sujets déshydratés puis hydratés. Chez les sujets déshydratés, on voit apparaître avec une grande netteté, une décharge sudorale considérable 20 à 35 s après l'ingestion d'eau. Ce réflexe « potohidrotique » disparaît ou est à peine perceptible après réhydratation. Il s'agit de l'un des réflexes anticipateurs à l'origine de régulations précoces, ici thermolytiques, liées à un état humoral qui ne pourrait résulter que beaucoup plus tardivement de l'absorption intestinale des liquides intervenant comme stimulus périphériques.

Il est bien connu que, dans la lutte contre la chaleur, la déplétion hydrique a pour conséquence la réduction du débit sudoral, au détriment du maintien de l'homéothermie. L' « intervalle thermique » (élévation thermique centrale minimale déclenchant la sudation ou la polypnée thermique), égale à quelques dixièmes de degré chez un sujet normalement hydraté s'élève proportionnellement à l'état de déplétion hydroélectrolytique pour dépasser 3° dans les cas extrêmes ([1]). Lorsqu'il y a retour aux conditions hydroélectrolytiques normales, par absorption de quantités abondantes d'eau par exemple, une sudation intense et adaptée aux besoins thermolytiques s'installe, rétablissant la constance de la température centrale. Cette correction de la sudation est établie en réponse aux incitations qui parviennent aux centres responsables du mécanisme thermolytique, lui-même intégré dans celui du métabolisme de l'eau ([2]). Ces incitations émanent, pour le premier, des thermorécepteurs centraux, probablement renforcés par ceux de la périphérie ([3]), et, pour le second, classiquement des osmorécepteurs internes.

Nous avons montré précédemment ([4]) que des modifications du débit rénal intervenaient précocement chez le Rat blanc sous l'effet des seules stimulations buccales et stomacales par l'eau et les solutions salines, réponses réflexes anticipant les effets de même sens de ces liquides par leurs activités systémiques. On pouvait s'attendre à l'intervention de tels réflexes anticipateurs dans la régulation sudorale. Nous avons donc étudié l'action sur le débit sudoral des sujets déshydratés puis réhydratés, de l'ingestion buccale d'eau, voie physiologique de la réhydratation. Notre observation fortuite sur les malades déshydratés, d'une apparition très rapide de la sudation sous l'effet d'une prise buccale d'eau, laissait supposer l'existence de ce déclenchement réflexe. D'autre part, les travaux antérieurs de Lee et Mulder ([5]) et d'Adolph ([6]), permettaient de soupçonner l'existence de ce phénomène. Mais les latences minimales de plus de 3 mn que pouvaient déterminer les techniques utilisées par ces auteurs ne permettaient pas d'exclure de façon certaine l'activité systé-

mique et de démontrer l'existence d'un réflexe à point de départ bucco-stomacal.

Technique et méthode. — Il était donc nécessaire d'apprécier de manière instantanée les variations brusques d'intensité sudorale, en excluant l'inertie propre aux techniques déjà utilisées. Nous avons mis au point une nouvelle technique, utilisant le film « hygrophotographique » ([7]).

Un dérouleur spécialement conçu entraîne le film, de 1 m de long, à la vitesse de 0,68 cm/s. Sur une surface de 6 cm^2 le film au cours de son déroulement est mis en contact avec la peau du front. Un dispositif approprié contrôle la faible pression d'application et la maintient constante. Le film hygrophotographique a la propriété d'absorber instantanément toute sueur émise et de se décolorer plus ou moins en fonction de la quantité absorbée.

Des sujets adultes, des deux sexes, suivent un régime sec durant 48 h. La déshydratation modérée qui en résulte se manifeste par : une soif modérément intense, une langue collante mais non sèche, et les concentrations ioniques du plasma suivantes (vérifiées dans quelques cas) : électrolytes totaux, 320 méquiv; Na^+/L, 55 méquiv; K^-, 4,5 méquiv; Cl^-, 116 méquiv; CO_3H^-, 20 méquiv; protides, 17 méquiv.

Au moment de l'expérience, le sujet, en dehors de la période digestive, bien reposé et légèrement vêtu, prend place danr une cabine où règne une température de 31 à 33°. Après un séjour de 15 mn dans cette ambiance chaude, son débit sudoral de base est enregistré. Au cours de cet enregistrement, on lui présente un verre d'eau (200 ml) à 12°, qu'il doit boire très rapidement (5 à 10 s), puis l'enregistrement est poursuivi pour atteindre une durée totale de 140 s. Il gagne ensuite une pièce à température normale (20°) où il ingère de l'eau jusqu'à satiété totale, prenant ainsi en 15 mn environ, 1300 à 1800 ml. Une heure après le premier enregistrement et alors que l'absorption intestinale de l'eau est totale, on effectue un second enregistrement sur le sujet ainsi réhydraté. Suivant ce protocole, nous avons effectué 24 enregistrements en 12 séances chez huit sujets différents.

Résultats. — 1° En état de déshydratation relative, les sujets présentent à 32° un débit sudoral de base stable et faible. 20 à 35 s après le début de l'ingestion de l'eau, il apparaît de manière constante une première décharge maximale dépassant le niveau antérieur de 5 à 10 fois. Elle correspond pour la région considérée à un débit d'environ 500 ml/m^2/mn. Cette décharge initiale dure une dizaine de secondes et diminue ensuite irrégulièrement. Après cette atténuation, elle est suivie d'une seconde élévation de débit, souvent plus importante et plus durable que la première, qui intervient en moyenne 70 s après l'ingestion d'eau. Une nouvelle technique, mise récemment au point, permettra d'étudier les caractéristiques et la durée de ces décharges.

2° Après réhydratation, le nouvel enregistrement met en évidence une intensité de base apparemment supérieure à celle qui était observée dans les mêmes conditions sur le sujet en état de déshydratation, toutefois la comparaison des débits enregistrés sur deux bandes différentes est difficile. Mais on note de façon très claire l'absence de réaction sous l'effet de la même stimulation buccale par l'ingestion des 200 ml d'eau. A trois reprises seulement une très faible augmentation du débit a été observée intervenant dans des délais comparables à ceux qui ont été décrits ci-dessus.

Discussion. — Il apparaît donc qu'après ingestion d'eau, une décharge sudorale maximale intervient dans un délai de l'ordre de 20 s, suivie d'une deuxième décharge 30 à 40 s plus tard. Ces délais, comprenant également le temps d'excrétion, excluent définitivement l'intervention post-absorptive de l'eau dans le déterminisme de la réponse hidrotique. Devant la netteté et la constance du résultat, il semble qu'on puisse conclure dès à présent à l'existence d'un réflexe mettant en œuvre des afférences buccales et gastriques et dont les effecteurs sont les glandes sudorales à fonction thermolytique.

On doit interpréter cette réponse comme un réflexe à fonction anticipatrice. En effet ce réflexe tend à établir un niveau de fonctionnement thermolytique identique à celui qu'introduit l'activité systémique de l'eau absorbée.

En réalité, l'intensité de cette réponse anticipée à déclenchement réflexe dépasse le niveau de fonctionnement qui résultera de l'entrée de l'eau dans les divers compartiments liquidiens intéressés. Nous avons observé ce même excès de la réponse anticipée dans notre étude (3) des modifications, apportées par la même stimulation buccostomacale, au débit rénal chez le Rat. Ce réflexe potohidrotique ne peut être confondu avec la réponse électrodermale, dont les caractères temporels, quantitatifs et topographiques sont différents. Il ne peut être non plus considéré comme un effet de la dilution plasmatique précoce, sous l'effet de la même stimulation, observée par Novin (7) qui est plus lente et en tout cas d'installation progressive. Nous avons entrepris la recherche des afférences spécifiques et des mécanismes efférents de ce réflexe.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) S. Dontas, *Pflüg. Arch.*, 241, 1939, p. 612.
(2) M. Bonvallet et P. Dell, *Ann. Nutr. Aliment.*, 3, 1949, p. 185.
(3) S. Nicolaïdis, *J. Physiol.* (Paris), 55, 1963, p. 309-310.
(4) P. H. K. Lee et A. G. Mulder, *J. Physiol.* (London), 84, 1935, p. 410.
(5) E. F. Adolph, *Physiology of man in the desert*, New York, Interscience, 1947.
(6) J. Sivadjian, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1686.
(7) D. Novin, *J. Compar. and Physiol. Psychol.*, 55, 1962, p. 145.

(*Laboratoire de Neurophysiologie générale du Collège de France, Section J. Le Magnen,*
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Origine et topographie des projections vagales sur le cortex antérieur chez le Chat.* Note (*) de MM. **Henri Korn** et **Jean Massion**, présentée par M. Alfred Fessard.

Différents auteurs ont étudié la répartition des activités évoquées d'origine vagale sur le cortex cérébral, chez le Chat [(1) à (4)]. Au cours de ces recherches, le nerf vague était stimulé dans son trajet cervical; or, à ce niveau, sa constitution est complexe, car aux fibres d'origine thoracoabdominale est venu se joindre un important contingent de fibres d'origine laryngée. De ce fait, aucune précision n'a pu être donnée sur la localisation périphérique des récepteurs correspondant aux fibres stimulées. D'autre part, le nerf vague, à tous ses niveaux, contient différents groupes (A, B, C) de fibres [(5), (6), (7)] dont les actions réflexes sont distinctes et parfois opposées, notamment sur le rythme respiratoire [(7) à (10)]. Au cours des études antérieures, on n'a jamais identifié le ou les groupe(s) de ces fibres qui se projetaient sur le cortex. Il convenait donc de préciser l'origine périphérique et le type de fibres amenant les influx vagaux au cortex antérieur, chez le Chat.

L'expérimentation fut conduite sur 17 chats anesthésiés au chloralose, curarisés au flaxédil et soumis à la respiration artificielle.

Le nerf vague contralatéral à l'hémisphère exploré était préparé à la partie basse du cou et dissocié du sympathique, ou disséqué dans son trajet intrathoracique au-dessous de l'émergence du nerf récurrent, puis sectionné avant d'être placé sur les électrodes de stimulation. Dans tous

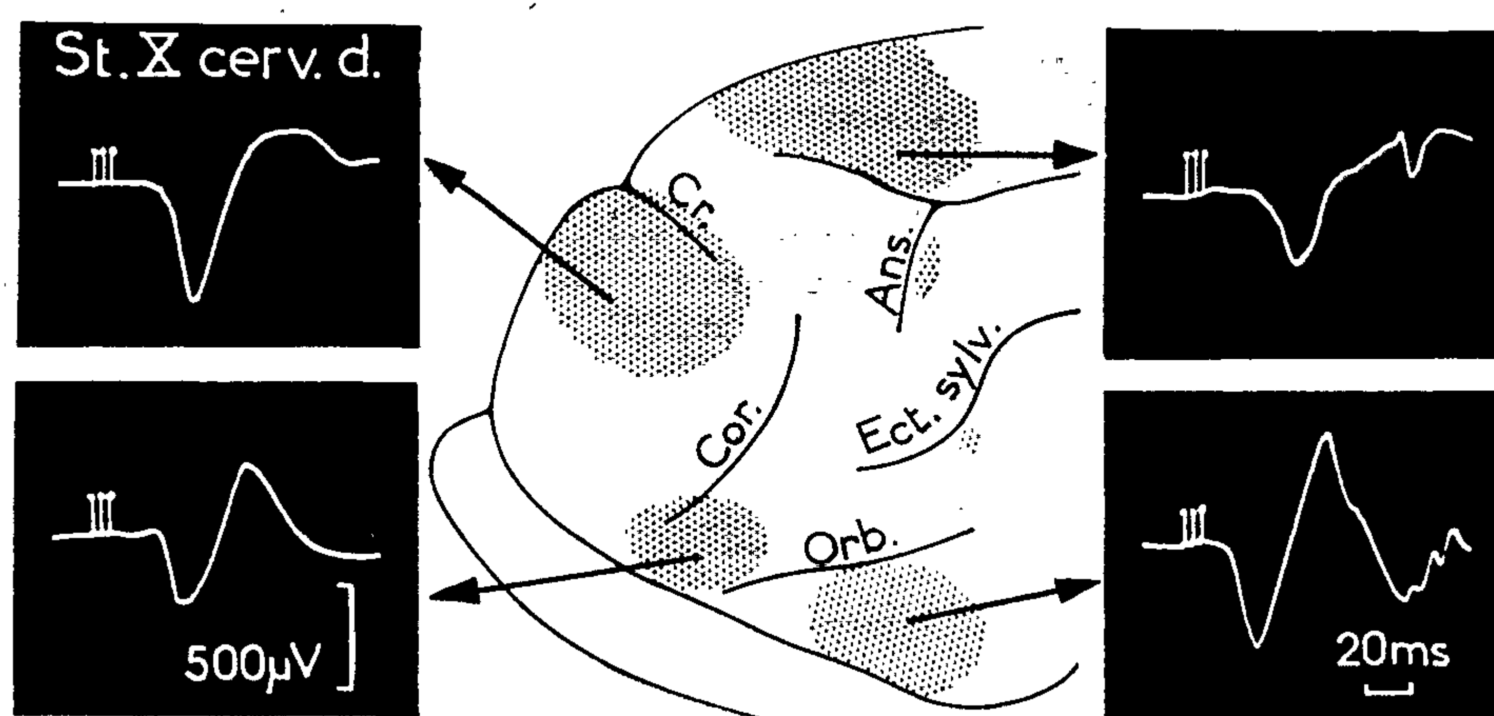


Fig. 1. — Schéma montrant les différentes aires de projection vagale sur le cortex antérieur du Chat : (Cr., sillon cruciforme; Cor., sillon coronaire; Ans., sillon ansiforme; Ect. sylv., sillon ectosylvien antérieur; Orb., sillon orbitaire). Chaque tracé représente la réponse caractéristique d'un des principaux foyers corticaux, induite par une stimulation du nerf vague cervical contralatéral (St. X. Cerv. d.) excitant à la fois les fibres des groupes A et B.

les cas, la réponse directe du nerf vague était enregistrée à la partie haute du cou. Les stimulations étaient appliquées sous forme de trains d'impulsions de trois chocs, séparés de 0,3 ms, de durée égale à 0,5 ms dont le voltage n'excédait pas 4 V. Ce voltage était insuffisant pour activer les fibres du groupe C. Par conséquent, seules les projections des groupes A et B ont été explorées.

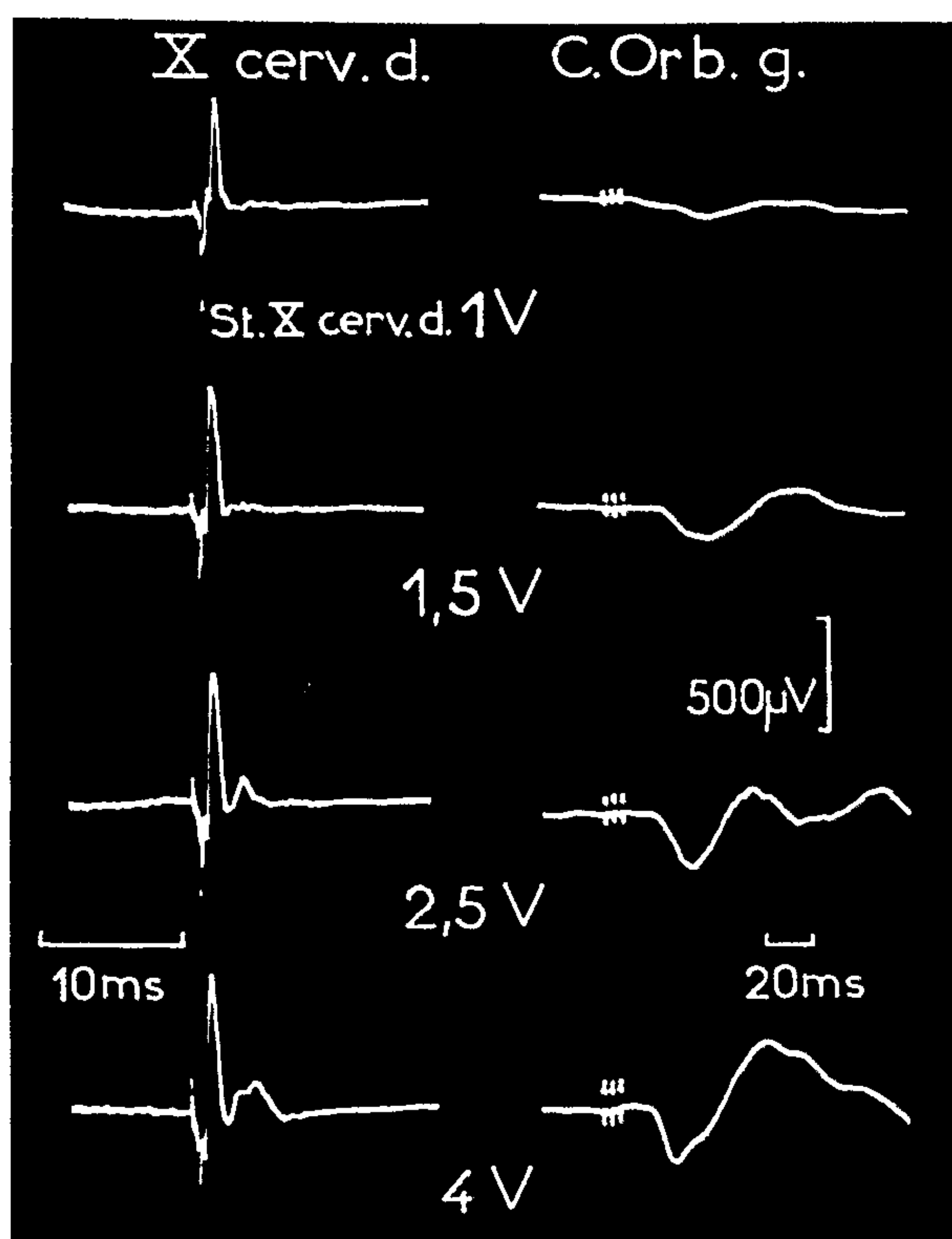


Fig. 2. — Réponses du nerf vague cervical droit (colonne de gauche : X cerv. d.) et du cortex orbitaire gauche (colonne de droite : c. orb. g.) après stimulation du nerf cervical droit à voltage croissant. Noter l'apparition d'une réponse corticale pour une stimulation de 1,5 V alors que seules les fibres du groupe A sont activées, puis l'accroissement de la réponse corticale lors de la mise en jeu des fibres du groupe B (apparition d'une deuxième onde sur le tracé du potentiel d'action).

Les résultats ainsi obtenus sont les suivants :

1° L'extension des zones de projection vagale sur le cortex antérieur du Chat a pu être précisée par l'enregistrement des potentiels évoqués par la stimulation du nerf vague cervical. Ils apparaissent au niveau de quatre foyers principaux (*fig.* 1). Deux sont situés, respectivement, l'un entre l'extrémité du sillon coronaire et la scissure rhinale, l'autre sur la circonvolution orbitaire (foyers *a* et *b* de Siegfried) [3]. La latence des réponses sur ces deux foyers, calculée à partir du premier choc de la stimulation est de 14 à 25 ms. Deux autres foyers que l'anesthésie au chloralose nous a permis de mieux observer ont été mis en évidence l'un sur la circon-

volution sigmoïde antérieure (latence : 14 à 25 ms), l'autre dans la partie antérieure de la circonvolution marginale (latence : 25 à 30 ms). Enfin il a été possible dans quelques préparations, d'observer deux zones discrètes de projection, au niveau des gyrus ecto- et suprasylvien, zones déjà décrites par d'autres auteurs ([3]).

2° Les projections du nerf vague cervical sur ces quatre foyers principaux se font à la fois à partir des fibres du groupe A et des fibres du groupe B de ce nerf (*fig.* 2). Il n'a pas été décelé de projections corticales pour les fibres les plus rapides du groupe A, qui constituent principalement les fibres motrices laryngées.

3° La stimulation de chacune des branches du nerf vague cervical (nerf laryngé supérieur, nerf récurrent, nerf vague thoracique) fait apparaître une réponse évoquée sur la circonvolution orbitaire. Cependant, la réponse obtenue à partir du contingent intrathoracique est de plus grande amplitude que celle obtenue à partir du nerf récurrent.

4° Les deux contingents A et B du nerf vague thoracique projettent l'un et l'autre sur le cortex orbitaire.

5° L'aire de projection obtenue à la surface orbitaire en stimulant les seules fibres du groupe A du nerf vague cervical est aussi étendue que celle délimitée en stimulant à la fois les fibres A et B de ce nerf.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) P. Bailey et F. Bremer, *J. Neurophysiol.*, 1, 1938, p. 405-412.
([2]) P. Dell et R. Olson, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1088-1091.
([3]) J. Siegfried, *Helv. Phys. Acta*, 43, 1961, p. 269-278.
([4]) M. Aubert et J. Legros, *J. Physiol.*, Paris, 55, 1963, p. 109-110.
([5]) P. Heinbecker, *Amer. J. Physiol.*, 93, 1930, p. 284-306.
([6]) P. Heinbecker, G. H. Bishop et O' Leary, *Arch. Neur. Psych.*, 35, 1936, p. 1233-1255.
([7]) O. A. M. Wyss et A. Rivkine, *Helv. Phys. Acta*, 8, 1950, p. 87-106.
([8]) M. Hammouda et M. H. Wilson, *J. Physiol.*, Londres, 85, 1935, p. 62-72.
([9]) R. J. H. Oberholzer, *J. Physiol.*, Paris, 43, 1951, p. 329-360.
([10]) J. Massion et J. Colle, *Arch. internat. Physiol.*, 68, 1960, p. 656-668.

(Laboratoire de Physiologie des Centres nerveux, Institut Marey, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Morphologie et fonction de transplants hypophysaires dans l'hypothalamus chez le Rat.* Note (*) de Mme **Jacques Flament**, née **Jacqueline Durand** (1), présentée par M. Robert Courrier.

L'étude de greffes hypophysaires implantées par stéréotaxie dans le système nerveux du rat confirme par l'apparition de très nombreuses cellules basophiles le rôle trophique joué par la partie basale de l'hypothalamus sur le tissu hypophysaire. Elle souligne le rôle prépondérant des noyaux arqués dans le contrôle de la fonction gonadotrope : les greffes situées à leur niveau sont particulièrement riches en cellules basophiles, c'est dans cette région que leur réponse à la castration et à l'hypophysectomie est intense. L'exploration de la fonction gonadotrope chez l'animal hypophysectomisé révèle une discordance nette entre la sécrétion d'hormones gonadotropes démontrée par la richesse en basophiles des greffes et l'effet périphérique de ces hormones.

De nombreux travaux ont contribué à démontrer l'influence de l'hypothalamus sur les fonctions gonadotropes de l'hypophyse, contrôle qui semble mettre en jeu un mécanisme neurohumoral. Aucune donnée morphologique ne renseigne actuellement sur la nature et la localisation des structures responsables de l'élaboration de ces médiateurs. Afin d'en étudier le lieu d'origine, nous avons implanté dans l'hypothalamus du rat des hypophyses de jeunes animaux de même souche de 8 à 10 jours. Nos expériences portent sur 195 rats adultes des deux sexes pesant de 150 à 200 g, de la souche R. Amsterdam. L'hypophyse du donneur est disséquée extemporanément, aspirée dans une aiguille à ponction lombaire qui est placée dans un appareil stéréotaxique de type Krieg-Johnson puis chassée à l'aide d'un mandrin. Nous avons localisé les greffes à différents niveaux de l'hypothalamus s'étageant de l'aire préoptique aux tubercules mamillaires. Nous avons étudié la morphologie du greffon intrahypothalamique, sa topographie, sa sensibilité à l'injection d'œstrogènes, sa réponse à la castration et sa fonction gonadotrope chez des animaux des deux sexes hypophysectomisés. Les animaux ont été sacrifiés de trois à six mois après l'implantation de la greffe. Les cerveaux ont été fixés dans du liquide de Stieve et coupés en série à 5 μ. Nous avons utilisé pour l'étude de la greffe intrahypothalamique l'Azan de Heidenhain, le PAS orange G, l'hématoxyline à l'alun de chrome de Gomori et l'aldéhyde-fuchsine selon la modification de Gabe. Nous avons vérifié histologiquement que l'hypophysectomie était complète.

Résultats. — 1. *Animaux hypophysectomisés.* — Chaque fois que nos greffes sont situées dans la partie basale de l'hypothalamus, près de la ligne médiane, dans une zone s'étendant de la région suprachiasmatique aux noyaux arqués, de nombreuses cellules basophiles réapparaissent dans le greffon pour autant qu'il ne dépasse pas dans le plan vertical, le niveau des noyaux paraventriculaires. Ces cellules contiennent des granulations basophiles très bien mises en évidence par le bleu d'aniline de l'Azan

et PAS-positives. Certaines de ces cellules présentent en outre des granulations colorables par l'aldéhyde-fuchsine. La zone où réapparaissent ces basophiles est indépendante du réseau porte et correspond à l'aire « hypophyseotrophe » ainsi dénommée et décrite par Halasz, Pupp et Uhlarik en 1962 (2). Notre matériel a montré en outre que chaque fois que la greffe est située au contact des noyaux arqués, le nombre de basophiles qu'elle contient est nettement plus élevé; en outre, chez l'animal hypophysectomisé, la plupart des basophiles situées dans cette région s'hypertrophient, présentent un idiosome volumineux, certaines se vacuolisent : ces basophiles prennent donc l'aspect de cellules de castration. Lorsque la greffe est restée accidentellement accrochée en dehors de « l'aire hypophyseotrophe » elle est formée de petites cellules ne contenant que quelques fines granulations faiblement éosinophiles.

2. *Réponse de la greffe à la castration.* — Douze animaux non hypophysectomisés ont été châtrés deux mois après la mise en place du greffon hypophysaire et sacrifiés un mois après la castration. Nous voyons également se différencier des cellules basophiles lorsque la greffe est située dans la partie basale de l'hypothalamus, près de la ligne médiane. Elles prennent l'allure de cellules de castration, comme l'a décrit Flerkó (3). Notre matériel démontre que ces cellules de castration sont particulièrement nombreuses dans la partie des greffes située au contact des noyaux arqués.

3. *Réponse du greffon à l'injection de benzoate d'œstradiol.* — Dix animaux greffés depuis trois mois ont été injectés quotidiennement par 10 μg de benzoate d'œstradiol pendant 15 jours avant le sacrifice. Quelle que soit sa localisation, la greffe contient de très nombreuses cellules à prolactine, elles sont dégranulées, renferment de nombreuses enclaves ribonucléiques et sont munies d'un appareil de Golgi fortement hypertrophié.

4. *Fonction gonatrope de la greffe chez des rats hypophysectomisés.* — Les frottis vaginaux ont été étudiés quotidiennement chez les femelles, la présence des testicules dans le scrotum a été contrôlée deux fois par semaine chez les mâles. Des 85 femelles actuellement étudiées, seules 4 ont refait des cycles réguliers après l'hypophysectomie. De ces quatre bêtes mises au mâle, deux seulement ont accepté l'accouplement qui n'a été suivi ni de gestation, ni de pseudogestation. La greffe chez ces quatre bêtes cycliques est située au niveau du tuber, au contact immédiat des noyaux arqués. Leurs ovaires sont réduits de volume mais de poids supérieur à celui des ovaires d'animaux hypophysectomisés non porteurs d'une greffe intrahypothalamique. Ils contiennent de nombreux follicules à différents stades de maturation mais pas de corps jaune. Les rates greffées n'ayant pas refait de cycles après l'hypophysectomie présentent des ovaires comparables par leur poids et leur morphologie à ceux d'animaux hypophysectomisés. Des 23 mâles que nous avons greffés et hypophysectomisés, 4 présentent des testicules de structure et de poids normaux.

Chez ces quatre animaux, la greffe est située dans un cas dans la région suprachiasmatique et dans les trois autres cas au niveau du tuber. Malgré la présence de gonades normales, ces trois greffes contiennent de très nombreuses cellules de castration.

En conclusion, notre étude confirme le rôle trophique joué par la partie basale de l'hypothalamus sur le tissu hypophysaire. Elle souligne en outre, l'importance des noyaux arqués dans le contrôle des fonctions gonadotropes chez le Rat : les parties de greffes situées au contact de ces noyaux contiennent un nombre particulièrement élevé de basophiles qui, dans cette localisation réagissent de manière intense à l'hypophysectomie et à la castration; seules les greffes situées au niveau des noyaux arqués ont été capables de rétablir chez la femelle des cycles sexuels. Cette reprise fonctionnelle fut cependant incomplète par rapport à celle de transplants localisés sous l'éminence médiane [(4) à (7)] : cette différence peut s'expliquer par l'absence de contact de nos greffes avec les vaisseaux du réseau porte, qui s'il n'est pas indispensable pour induire la différenciation cellulaire, apporte peut-être au greffon des informations indispensables pour le rétablissement de sa fonction. Il se pourrait néanmoins qu'en plaçant nos greffes dans l'hypothalamus, nous avons lésé des voies nerveuses intervenant dans le contrôle de la libération des hormones gonadotropes.

Nos observations chez le mâle ne sont pas en accord avec celles de Knigge (8) pour qui l'apparition dans la greffe de cellules basophiles et la stimulation des gonades dépendent du contact de la greffe avec le tractus supraoptico-hypophysaire. Certaines de nos greffes situées latéralement et prenant contact avec ce faisceau ne contiennent pas de basophiles et les gonades de ces animaux ne sont pas stimulées. Dans la majorité de nos animaux, une discordance apparaît entre la sécrétion d'hormone gonadotrope démontrée par la richesse en basophiles des greffons et l'insuffisance d'activité périphérique de ces hormones soulignée par la rareté des reprises fonctionnelles chez les animaux hypophysectomisés.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Travail effectué avec l'aide d'un subside du Fonds national de la Recherche scientifique médicale belge.

(2) B. Halasz, L. Pupp et S. Uhlarik, *J. Endocrinology* (London), 25, 1962, p. 147.

(3) B. Flerkó, dans *Hypothalamic control of the anterior pituitary*, chap. VII (J. Szentagothai, B. Flerkó, B. Mess et B. Halász, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1962).

(4) G. W. Harris et D. Jacobsohn, *Proc. Roy. Soc.* (London), série B, 139, 1952, p. 263.

(5) M. Nikitovitch-Winer et J. W. Everett, *Nature*, 180, 1957, p. 1434.

(6) M. Nikitovitch-Winer et J. W. Everett, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 916.

(7) M. Nikitovitch-Winer et J. W. Everett, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 357.

(8) K. M. Knigge, *Amer. J. Physiol.*, 202, 1962, p. 387.

(*Laboratoire d'Anatomie pathologique de l'Université libre de Bruxelles, Hôpital Brugmann et Fondation médicale Reine Elisabeth, 1, avenue J.-Crocq, Bruxelles.*)

NUTRITION. — *Influence de la gravidité sur le catabolisme protéique. Étude cinétique de l'élimination d'urée.* Note (*) de Mlles **Henriette Susbielle, Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

Les gains protéiques réalisés par la Ratte gestante et sa capacité d'ajustement aux restrictions azotées peuvent s'expliquer par une épargne au niveau de l'uréogenèse qui se manifeste selon une chronologie bien définie.

La gravidité induit un puissant anabolisme protéique mis en évidence sur les espèces les plus variées : Chienne, Ratte, Brebis, Truie [(1) à (4)]. La femelle gravide est capable grâce à ce phénomène non seulement d'édifier sa portée mais aussi de réaliser des gains propres dont l'importance varie en fonction du niveau alimentaire. Ces gains sont dus principalement à la diminution des pertes azotées urinaires (5). Tout porte donc à croire que la gestation exerce un effet d'épargne sur la dépense azotée. Il convenait de rechercher à quel stade du catabolisme protéique s'exerce cette économie. Des travaux précédents suggéraient une intervention au niveau de l'uréogenèse. D'après Beaton et coll. [(6), (7), (8)], après injection d'acides aminés le taux d'urée sanguine ne s'élève que très faiblement chez la Ratte gestante. Ces auteurs constatent aussi qu'*in vitro* l'activité uréoformatrice des coupes de foie de rattes gestantes est fortement diminuée. Cependant, à notre connaissance, la cinétique de l'excrétion urinaire d'urée au cours de la gestation n'a jamais été étudiée. La présente Note s'efforce de combler cette lacune.

Conditions expérimentales. — L'expérience porte sur des rattes Wistar CF pesant en moyenne 250 g (203 à 325 g) mises en cage à métabolisme individuelle. Les animaux sont pesés régulièrement ainsi que les ingesta. Les urines quotidiennes sont collectées quantitativement sur antiseptiques (toluène et merseptyl), puis filtrées. L'urée est dosée par la méthode au xanthydrol de Fosse.

Les résultats sont exprimés en azote ingéré et en azote uréique. Le régime alimentaire, complet et équilibré (5), est offert *ad libitum*. Une prépériode de 10 jours commune à tous les animaux renseigne sur la régularité du cycle œstrien, sur le niveau d'ingestion et sur l'excrétion d'urée avant l'accouplement. Puis, sept femelles sont présentées au mâle et la fécondation est constatée par la présence de spermatozoïdes dans le frottis vaginal. Pendant les 20 jours suivants, on note les poids vifs et les ingérés; l'urine est recueillie et l'urée dosée. Les mêmes déterminations sont faites sur six rattes vierges gardées comme témoins. Au 21e jour, les animaux sont sacrifiés, les portées sont prélevées et pesées.

Évolution du poids vif et portées. — Durant les 20 jours qui couvrent la période de gravidité étudiée, le gain pondéral brut des mères est de 100 g par animal et leur gain propre (déduction faite du contenu utérin) atteint 37 g. Pendant le même laps de temps, les témoins prennent en moyenne 24 g. Le bénéfice à porter au crédit des gestantes est faible du fait de la forte croissance des femelles non gestantes. Rombauts [9] avait déjà signalé la compétition qui existe entre l'anabolisme gravidique et l'anabolisme de croissance. Les poids individuels des portées sont très variables (de 17 à 63 g) du fait des fortes différences dans le nombre des petits. Le poids moyen des fœtus de 20 jours est de 4,8 g.

Cinétique de l'excrétion d'urée. — Le tableau I présente les quantités moyennes d'azote ingéré et d'azote uréique excrété par période de 2 jours, chez les témoins et les gestantes.

La valeur *moyenne* des ingérés est relativement constante chez les témoins, mais on observe des grands écarts individuels comme le montre le calcul de l'erreur type sur la moyenne. Le comportement des gestantes est différent, les valeurs individuelles des ingérés sont beaucoup plus homogènes, mais le niveau d'ingestion varie au cours de la gravidité : après le 10e jour de gestation la consommation de nourriture s'accroît et, finalement, les gestantes ont ingéré un peu plus d'azote (794 mg) que les témoins (743 mg).

La cinétique d'excrétion d'urée est d'une remarquable constance chez les témoins et correspond à une valeur moyenne de 454 mg d'azote uréique par période de 2 jours. A cette régularité observée chez les témoins s'opposent les fluctuations enregistrées chez les gestantes. Les sept premiers jours de la gravidité l'élimination d'urée diminue; entre le 7e et le 15e jour, elle se relève pour atteindre les valeurs observées chez les témoins; puis une nouvelle chute s'amorce et se maintient jusqu'à la veille de la parturition. En fin de compte, par période de 2 jours, l'élimination moyenne d'azote uréique a été de 398 mg chez les rattes gravides. La différence avec l'excrétion des témoins est hautement significative.

Rapport entre azote ingéré et azote de l'urée. — Considérée anciennement comme le témoin du métabolisme azoté exogène, l'urée excrétée par l'urine est quantitativement liée à l'azote ingéré. Chez l'adulte et dans des conditions physiologiques normales, on admet que cette relation est de type linéaire et que le rapport azote de l'urée/azote ingéré est une constante [10]. Le tableau II résume l'évolution de ce rapport chez les témoins et chez les gestantes.

On voit que :

— en dehors de la gravidité le rapport azote de l'urée/azote ingéré $\times$ 100 est, en effet, une constante dont la valeur moyenne est de 60,7 pendant la prépériode et de 61,1 chez les témoins durant la période expérimentale;

TABLEAU I.

Cinétique de l'azote ingéré et uréique chez les témoins et les gestantes.

Azote (mg).	Rattes.	Temps en jours. 1er-2e.	3-4e.	5-6e.	7-8e.	9-10e.	11-12e.	13-14e.	15-16e.	17-18e.	19-20e.	Moyennes.
Ingéré.	Témoins....	727	753	778	849	733	697	723	714	705	747	743
		± 57,6 (*)	± 84,2	± 63,9	± 43,8	± 73,6	± 34,4	± 40,1	± 43,1	± 55,1	± 44,9	± 23,6
	Gestantes...	632	719	724	765	759	830	836	870	872	937	794
		± 29,7	± 32,1	± 29,2	± 29,8	± 48,9	± 41,8	± 26,7	± 25,1	± 18,7	± 57,2	± 13,6
Uréique.	Témoins....	440	434	469	491	503	453	427	422	464	432	454
		± 50,0	± 42,0	± 53,1	± 37,4	± 49,8	± 53,4	± 33,7	± 22,8	± 54,5	± 19,1	± 13,8
	Gestantes...	256	379	394	432	452	492	474	436	371	302	398
		± 25,9	± 27,1	± 25,1	± 20,2	± 25,0	± 30,2	± 24,5	± 28,2	± 33,3	± 34,7	± 11,0

(*) Erreur type sur la moyenne : $\sqrt{\frac{s(x-\bar{x})^2}{n(n-1)}}$.

TABLEAU II.

Pourcentage d'azote excrété sous forme d'urée par rapport à l'azote total ingéré.

$$\left(\frac{\text{N de l'urée}}{\text{N ingéré}} \times 100\right).$$

Lots.	Temps en jours. 1er-2e.	3-4e.	5-6e.	7-8e.	9-10e.	11-12e.	13-14e.	15-16e.	17-18e.	19-20e.	Moyenne.
Témoins..................	60,5	57,6	60,3	57,8	68,6	65,0	59,1	59,0	65,8	57,8	**61,1**
Gestantes.................	40,5	52,7	54,4	56,5	59,6	59,2	56,7	50,1	42.5	32,2	**50,4**
Futures gestantes pendant la prépériode avant accouplement....											**60,7**

— chez les gestantes, au contraire, l'excrétion relative d'urée subit des fluctuations importantes, mais irrégulières; la valeur du rapport diminue les sept premiers jours de la gravidité, se relève par la suite et, à partir du 15e jour, amorce une nouvelle chute qui va s'amplifiant jusqu'à la mise bas. A la veille du part, la différence entre les gestantes et les témoins atteint 45 %.

Bien que représentant un phénomène physiologique normal, la gestation rompt l'équilibre de l'état adulte et modifie les grandes voies du catabolisme azoté selon une séquence qui semble correspondre aux différentes étapes de la gravidité : fécondation, nidation-placentation, croissance fœtale.

Du point de vue métabolique, la chute du rapport azote de l'urée/azote ingéré traduit un ajustement remarquable, indépendant du niveau d'ingestion, qui permet aux femelles de réaliser des gains de poids dès l'accouplement. Les processus de nidation-placentation semble correspondre à une crise au cours de laquelle il n'y a plus d'épargne au niveau du catabolisme protéique. Enfin, au moment, de la forte croissance du fœtus alors que les besoins atteignent leur maximum, les économies réalisées sont les plus importantes.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) P. Bar et R. Daunay, *J. Physiol. Pathol. Gen.*, 7, 1905, p. 832.
(2) P. Rombauts, G. Bourdel et R. Jacquot, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 1.
(3) P. Rombauts, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1859.
(4) E. Salmon-Legagneur, *Arch. Sc. Physiol.*, 17, 1963, p. 233.
(5) G. Bourdel, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1960.
(6) G. H. Beaton, *Arch. Biochem.*, 67, 1957, p. 1.
(7) G. H. Beaton, *Fed. Proc.*, 20, 1961, Suppl. 7, p. 196.
(8) G. H. Beaton, J. Beare, M. H. Ryu et E. W. Mc Henry, *J. Nutrit.*, 54, 1954, p. 291.
(9) P. Rombauts, *Ann. Zootechn.*, 11, 1962, p. 39.
(10) S. Kiriyama et K. Ashida, *J. Nutrit.*, 82, 1963, p. 127.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., 9, rue Émile, Bellevue, Seine-et-Oise.)

GÉNÉTIQUE. — *Note sur l'héridité du facteur sérique humain Gm-like* [*Gm*(*c*)].

Note (*) de MM. Jacques Ruffie, Pierre Fernet et Mlle Thérèse Hobbe, transmise par M. Albert Vandel.

Le facteur humain sérique Gm-like a été découvert en 1960 par Steinberg et coll. ([1]). Ce nouvel antigène paraît être limité aux populations négroïdes pures (où sa fréquence varie de 25 à 100 %) et aux populations métissées de noirs. Il est normalement absent des populations caucasoïdes ou mongoloïdes non métissées ([2]). Du point de vue sérologique, le facteur Gm-like présente un comportement comparable à celui des autres facteurs Gm. De plus, les variations du pouvoir saturateur des facteurs Gm (a) et Gm (b) en fonction de la présence ou de l'absence de Gm-like chez le même sujet semblent montrer que ce dernier est synthétisé à partir de la même substance fondamentale ([3]), présente en quantité constante.

Tous ces faits militent en faveur d'une liaison génétique étroite entre le facteur Gm-like et les autres facteurs du système Gm déjà connus.

Considéré isolément, le facteur Gm-like est transmis comme un facteur monomérique dominant. Par contre, étudié en fonction des facteurs Gm(a) et Gm(b), le facteur Gm-like paraît lié à eux, au point que Steinberg considère que dans les populations négroïdes non mélangées il existerait seulement deux chromosomes : le premier porte Gm^{ab} conditionnant la présence des facteurs Gm(a) et Gm(b), le second Gm^{abc} conditionnant simultanément la synthèse des facteurs Gm(a), Gm(b) et Gm-like [([7]), ([8])].

On peut penser qu'il s'agit dans ces deux cas, soit de mutations pléiotropes (un seul cistron initiant simultanément la synthèse des deux ou des trois facteurs) soit de loci étroitement liés sur le même chromosome. Dans l'hypothèse de Steinberg, lorsqu'on étudie une population métissée, tout sujet Gm-like positif devrait avoir un chromosome portant en même temps les loci Gm(a) et Gm(b) et possédant donc les trois facteurs correspondants dans son sérum.

En fait, étudiant des populations blanches « marginales » qui ont pu recevoir un apport négroïde discret (Libanais et Jordaniens dans le Proche-Orient, nomades sahariens, amérindiens de Guyane vivant dans la zone côtière) il nous a été donné d'observer des sujets Gm-like positif soit Gm(a —), soit Gm(b —). Ceci implique dans ces populations métissées l'existence de chromosomes « composites » du type Gm^{ac} et Gm^{bc}; nos résultats sont résumés dans le tableau I.

L'existence des sujets chez lesquels le facteur Gm-like est présent, alors qu'ils ne possèdent pas soit Gm(a), soit Gm(b), amène à remettre

TABLEAU I.

Pays.	Populations.	a b x c. + − +	a b x c. + − − +	a b x c. − + − +
Sahara.	Toubous	113	5	−
	Agadesiens	41	2	1
Liban.	Maronites	3	−	1
	Grecs orthodoxes	−	−	1
	Grecs catholiques	−	−	1
	Arméniens orthodoxes	1	−	−
	Sunnites	2	−	−
	Chiites	2	−	−
	Druzes	1	−	−
Guyane.	Oyampis	3	5	−
	Émerillons	2	1	−
	Galibis	14	2	−
	TOTAL	182	15	4

en cause la théorie de Steinberg et permet de soulever les trois hypothèses suivantes :

1° Les loci (a), (b) et (c) ne sont pas étroitement liés mais peuvent être recombinés par crossing-over de sorte que la zone de cistron (c) peut, chez l'hétérozygote, être séparée de (ab), ce qui rendrait compte de l'apparition des chromosomes suivants : Gm^{ac}, Gm^{bc} (et peut-être Gm^{axc} ce dernier n'ayant pas encore été signalé). Les chromosomes « composites » rencontrés chez les Indiens sont du type Gm^{ac} (produit possible d'un crossing-over entre le chromosome négroïde Gm^{abc} et le chromosome très fréquent Gm^{a}) alors que ceux du Proche-Orient sont du type Gm^{bc} produit possible d'un crossing-over entre Gm^{abc} et Gm^{b}, ce dernier étant très fréquent dans les populations Caucasoïdes.

2° On pourrait penser aussi que le locus (c), conditionnant la synthèse de ce facteur Gm-like, ou la mutation conditionnant son absence, est situé sur une paire de chromosomes différents. Dans l'état actuel de nos connaissances, rien ne permet de retenir cette hypothèse. En particulier, l'analyse statistique ne permet pas de choisir entre ces deux théories.

3° Dans le cas où l'existence d'un chromosome unique du type « négroïde » portant Gm-like et non susceptible de recombinaison est admise, on peut soulever l'hypothèse sérologique suivante : peut-être existe-t-il une forme particulière du facteur Gm(b) non décelable par tous les complexes (b) standard ». Le fait que nous ayons trouvé deux cas de facteur (b) réagissant avec une partie seulement de nos sérums sur les 19 phénotypes « anormaux » étudiés pourrait être expliqué par cette occurrence.

En conclusion, l'hypothèse de Steinberg définissant chez les populations négroïdes une mutation responsable de la synthèse des facteurs Gm-like (Gm^{abc}) ne semble pas devoir être retenue, le facteur (c) semblant, dans les populations métissées, pouvoir être transmis indépen-

damment soit de (*a*), soit de (*b*). Trois nouvelles hypothèses sont possibles. Seule une étude poussée de nombreuses constellations familiales permettra de connaître quelle est la plus satisfaisante.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) A. G. Steinberg, B. D. Giles et R. Stauffer, *Amer. J. Human Genetics*, 12, 1960, p. 44.

(2) Steinberg a signalé la présence d'un facteur Gm-like dans une famille blanche polonaise (4), mais ce facteur ne paraissait pas exactement semblable à celui observé chez les Blancs. Par ailleurs, Ropartz et coll. (5) l'ont décrit chez quelques sujets originaires de Macao (Chine du Sud-Est). Mais il s'agit là d'une zone sous administration portugaise, où stationnent depuis longtemps des troupes venant de Mozambique, ce qui peut expliquer le métissage discret de certains éléments (6).

(3) J. Ruffie, J. Ducos et Mlle M. Vaisi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1638.

(4) A. G. Steinberg, R. Stauffer et I. Dunsford, *Vox Sanguinis*, 8, 1963, p. 51.

(5) C. Ropartz, P. Y. Rousseau et L. Rivat, *Revue française d'Études cliniques et biologiques*, 8, 1963, p. 465.

(6) G. Olivier et J. Ruffie, *Bull. Éc. franç. Extrême-Orient* (sous presse).

(7) A. G. Steinberg, R. Stauffer, B. S. Blumberg et H. Fudenberg, *Amer. J. Human Genetics*, 13, 1961, p. 205.

(8) A. G. Steinberg et J. A. Wilson, *Amer. J. Human Genetics*, 15, 1963, p. 96.

(Centre d'Hémotypologie du Centre National de la Recherche Scientifique, C. H. U. de Purpan, Toulouse.)

BIOPHYSIQUE. — *Formes tautomères de l'isocytosine. Étude par spectrophotométrie d'absorption.* Note (*) de MM. **Claude Hélène** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de l'isocytosine par spectrophotométrie d'absorption permet de mettre en évidence l'existence de deux formes tautomères de ce composé hétérocyclique en solution. L'équilibre entre ces deux formes peut être déplacé par modification de la nature du solvant.

Conditions expérimentales. — Les spectres d'absorption ont été réalisés grâce à un spectrophotomètre CARY 15.

L'isocytosine utilisée est un produit SIGMA.

L'isocytidine nous a été donnée par A. M. Michelson.

RÉSULTATS. — 1. *Mise en évidence de formes tautomères de l'isocytosine par spectrophotométrie d'absorption dans différents solvants.* — La figure 1*a* donne les spectres d'absorption d'une solution 10^{-4} M d'isocytosine dans l'eau bidistillée (spectre n° 1), l'éthanol (n° 2) et un mélange éthanol-éther (1 : 9 v/v) (n° 3).

On passe progressivement du spectre n° 1 au spectre n° 2 en utilisant des mélanges eau-éthanol de plus en plus riches en éthanol.

Le spectre d'absorption de l'isocytidine ne subit pas de telles variations. Il ne présente que deux bandes dont les maximums sont, dans l'eau, à 258 et 207 mμ avec $\varepsilon_{207}/\varepsilon_{258} \simeq 4,5$.

L'absorption est négligeable aussi bien dans l'éthanol que dans l'eau au-dessus de 290 mμ (*fig.* 2*a*).

L'évolution spectrale observée avec l'isocytosine traduit donc le déplacement d'un équilibre entre deux formes tautomères (A) et (B). L'une (B) existe pratiquement seule dans un solvant comme l'éther; l'autre (A) doit avoir une structure analogue à celle du noyau pyrimidique de l'isocytidine.

Le spectre d'absorption de l'isocytosine dans l'eau peut se décomposer en deux spectres en supposant :

1° que l'isocytosine sous la forme (A) n'absorbe pas au-dessus de 290 mμ comme l'isocytidine;

2° que la forme (B) a un spectre d'absorption analogue au spectre n° 3 de la figure 1*a*.

Cette décomposition (*fig.* 1*b*) donne pour les deux formes les caractéristiques spectrales suivantes (valeurs approximatives) :

	λ_{max} (mμ).	$\varepsilon_{max}.10^{-}$
A	255 mμ	5,6
	203 mμ	31
B	286 mμ	8,7
	221 mμ	8,1

Le spectre obtenu pour la forme (A) est analogue à celui de l'isocytidine (*fig.* 2*a*). Donc (A) a bien la même structure que l'isocytidine dans laquelle le ribose est remplacé par un atome d'hydrogène.

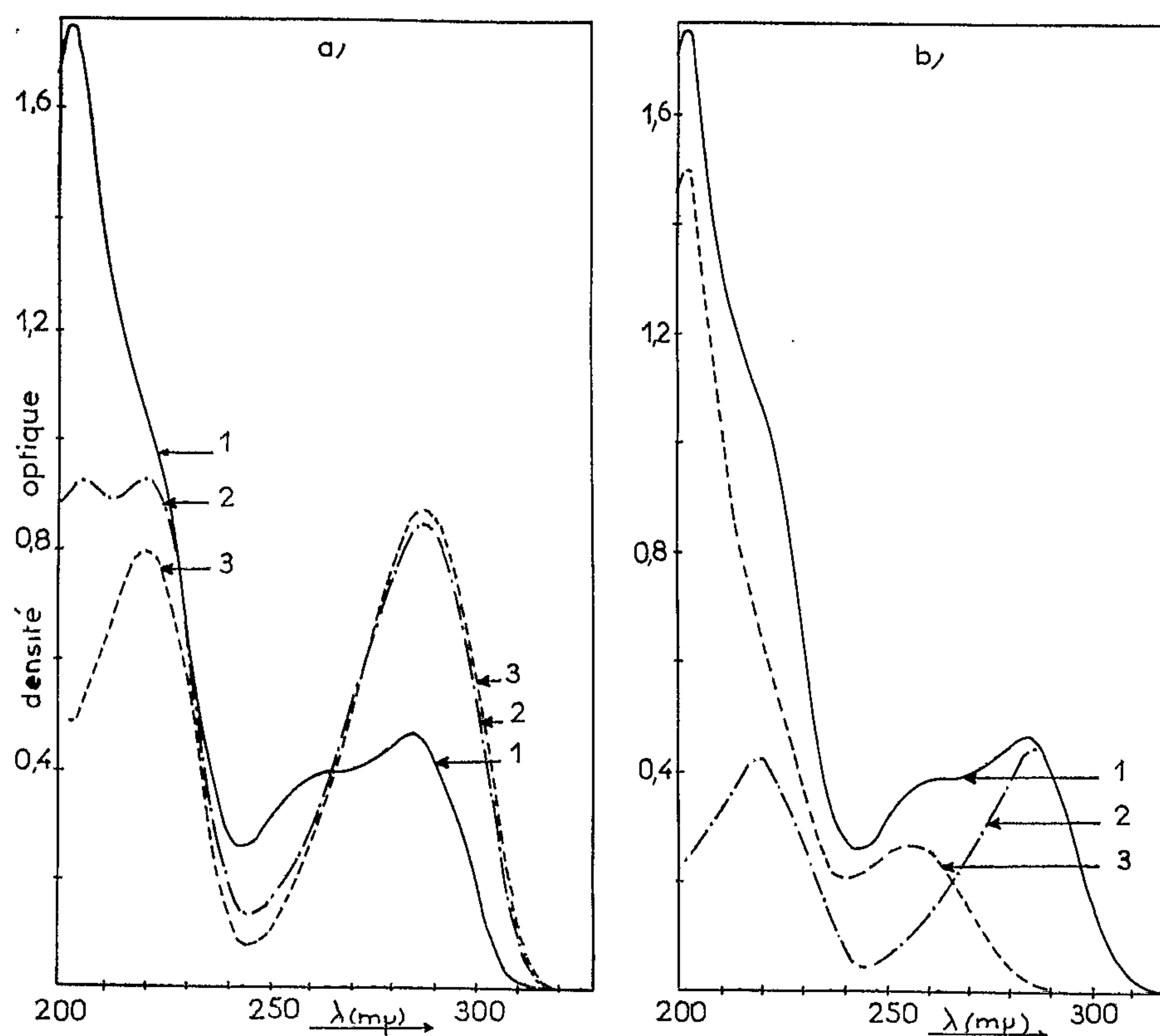


Fig. 1.

(*a*) Spectres d'absorption de solutions 10^{-4} M d'isocytosine : 1, dans l'eau bidistillée (pH 6); 2, dans l'éthanol; 3, dans un mélange éthanol-éther (1 : 9 v/v).

(*b*) 1, décomposition du spectre d'absorption d'une solution aqueuse 10^{-4} M d'isocytosine; 2, absorption due à la forme (B) (obtenue à partir du spectre n° 3 de la figure 1 *a*); 3, absorption due à la forme (A) (différence entre le spectre n° 1 et le spectre n° 2).

L'étude cristallographique de l'isocytosine aux rayons X a montré que les deux tautomères co-cristallisent pour former un complexe 1 : 1 [1]. Les structures déterminées pour les deux formes tautomères (A) et (B) sont représentées sur la figure 3.

Les proportions des deux tautomères en solution aqueuse ($pH \simeq 6$) — déterminées d'après la décomposition spectrale représentée sur la figure 1*b* — sont approximativement 48 % pour (A) et 52 % pour (B).

2° *Étude en fonction du pH.* — Le cation de l'isocytidine a deux maximums d'absorption à 258 et 221 mμ (*fig.* 2*a*).

A $pH < 3$, l'isocytosine a un spectre d'absorption avec deux maximums à 257 et 215 mμ (*fig.* 2*b*). Un abaissement du pH peut déplacer l'équilibre de la forme (B) vers la forme (A) dont le cation est analogue à celui de

l'isocytidine; les deux formes tautomères (A) et (B) peuvent aussi donner naissance à un même cation de formule résonante (C) comme c'est le cas pour la cytosine ([2]).

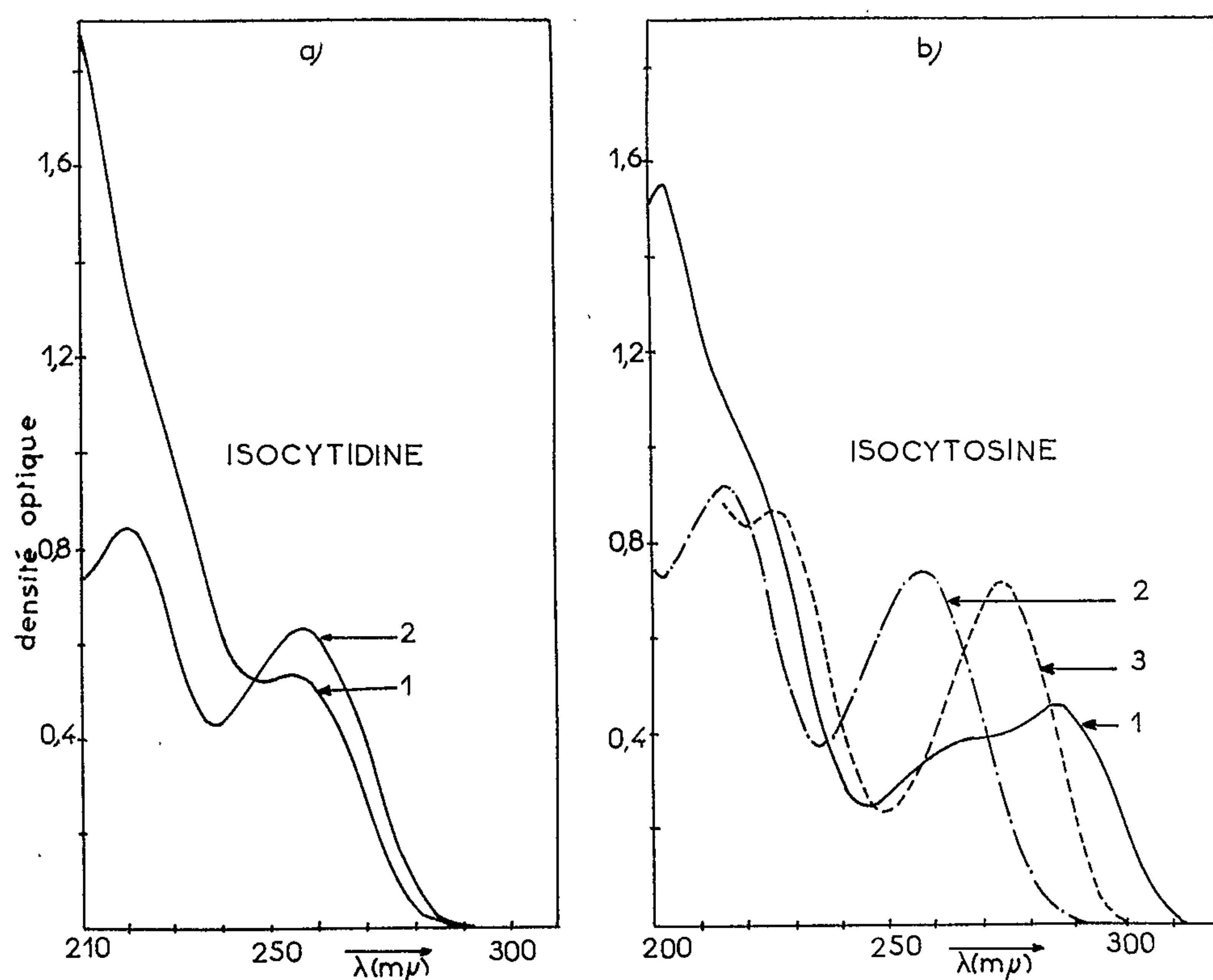


Fig. 2. — Spectres d'absorption de solutions 10^{-4} M.

(*a*) Isocytidine : 1, eau bidistillée (pH ≃ 6) : la densité optique du maximum à 207 mμ (non représenté) est environ 2,4; 2, HCl N/10.

(*b*) Isocytosine : 1, eau bidistillée; 2, pH 1 (HCl N/10); 3, pH 13 (NaOH N/10).

A pH > 11, l'isocytosine ne présente également qu'un seul spectre d'absorption avec maximums à 273 et 226 mμ (*fig.* 2*b*). L'anion des deux formes (A) et (B) a probablement une structure résonante du type (D).

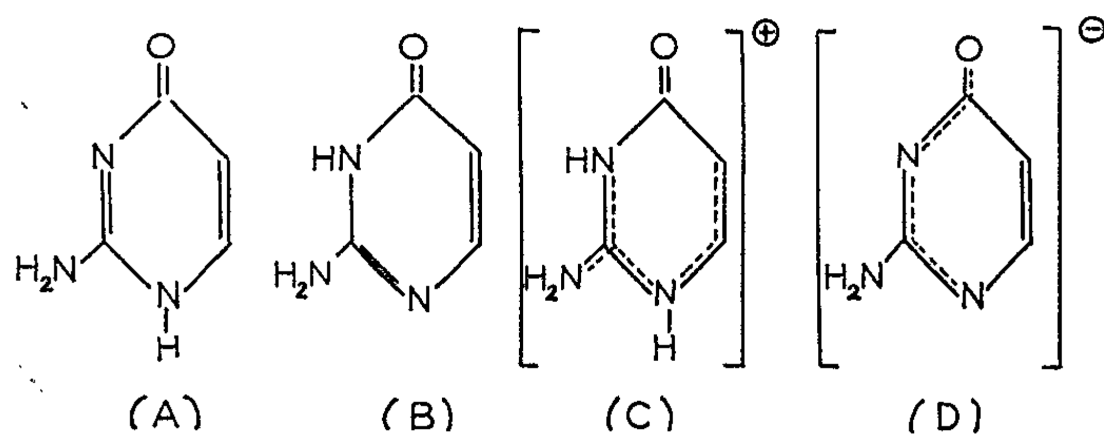


Fig. 3.

Conclusion. — Une étude analogue sur la cytosine et certains de ses dérivés nous a permis de mettre en évidence deux formes tautomères « rares » de la cytosine et de son nucléoside ([3]). Le chevauchement des spectres d'absorption et les faibles proportions de ces tautomères, comparées à celle de la forme lactame-amine, ne nous ont pas permis de faire une décomposition spectrale analogue à celle faite pour l'isocytosine. Cependant l'étude comparée de l'équilibre entre les formes tautomères de l'isocytosine et de la cytosine, en fonction de la température, permettra d'évaluer la différence d'énergie entre ces tautomères. Les résultats en seront publiés dans une prochaine publication.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) J. F. Mc Connell, B. D. Sharma et R. E. Marsh, *Nature*, 203, 1964, p. 399.
(2) T. Ueda et J. J. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 4024.
(3) C. Hélène, A. Haug, M. Delbrück et P. Douzou, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3385.

(*Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Existence d'un précurseur de l'α-pinène dans les feuilles de l'*Eucalyptus globulus *Lab.* Note (*) de MM. **Pierre A. Laurent** et **José da Cunha**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les propriétés de l'essence d'*Eucalyptus* sont généralement déterminées sur l'essence totale obtenue en faisant l'extraction des feuilles par la vapeur d'eau.

Cette essence est constituée par deux composants majeurs : l'α-pinène (20 à 25 %) et le cinéol (∼70 %) et des composants mineurs dont l'ensemble représente un peu plus de 5 % (aldéhyde isovalérique, limonène et des oxy- et oxo-terpènes entre autres).

Des recherches en vue de l'amélioration de la qualité de l'essence et des techniques d'extraction nous ont amenés à faire une étude de la composition de l'essence tout au long de l'extraction à la vapeur d'eau.

En dehors du but industriel cherché, nous avons trouvé d'autres résultats intéressants qui font l'objet de la présente Note.

Pour extraire l'essence des feuilles, on empile environ 500 kg de feuilles dans une chaudière dans laquelle on fait passer un courant de vapeur d'eau. Le distillat hétérogène obtenu est séparé d'une manière continue dans un vase florentin. On obtient ainsi environ 4 kg d'essence brute. Nous avons recueilli le distillat mixte total par fractions de 1 l, sans séparer les phases. On obtient ainsi (avec une charge de 500 kg de feuilles) plus de 300 fractions dans lesquelles la phase organique diminue constamment jusqu'à la fin de l'opération qui dure environ 50 minutes.

Pour chaque fraction, on sépare la phase organique de la phase aqueuse, on note son poids et détermine les propriétés indiquées plus loin.

Négligeant en première approximation les composants mineurs, les propriétés les plus intéressantes pour cette étude sont :

1° la teneur en cinéol, facile à déterminer;

2° le pouvoir rotatoire, nul pour le cinéol et pouvant atteindre 40° pour le pinène;

3° la solubilité dans l'alcool à 70 % très différente pour le cinéol et pour le pinène.

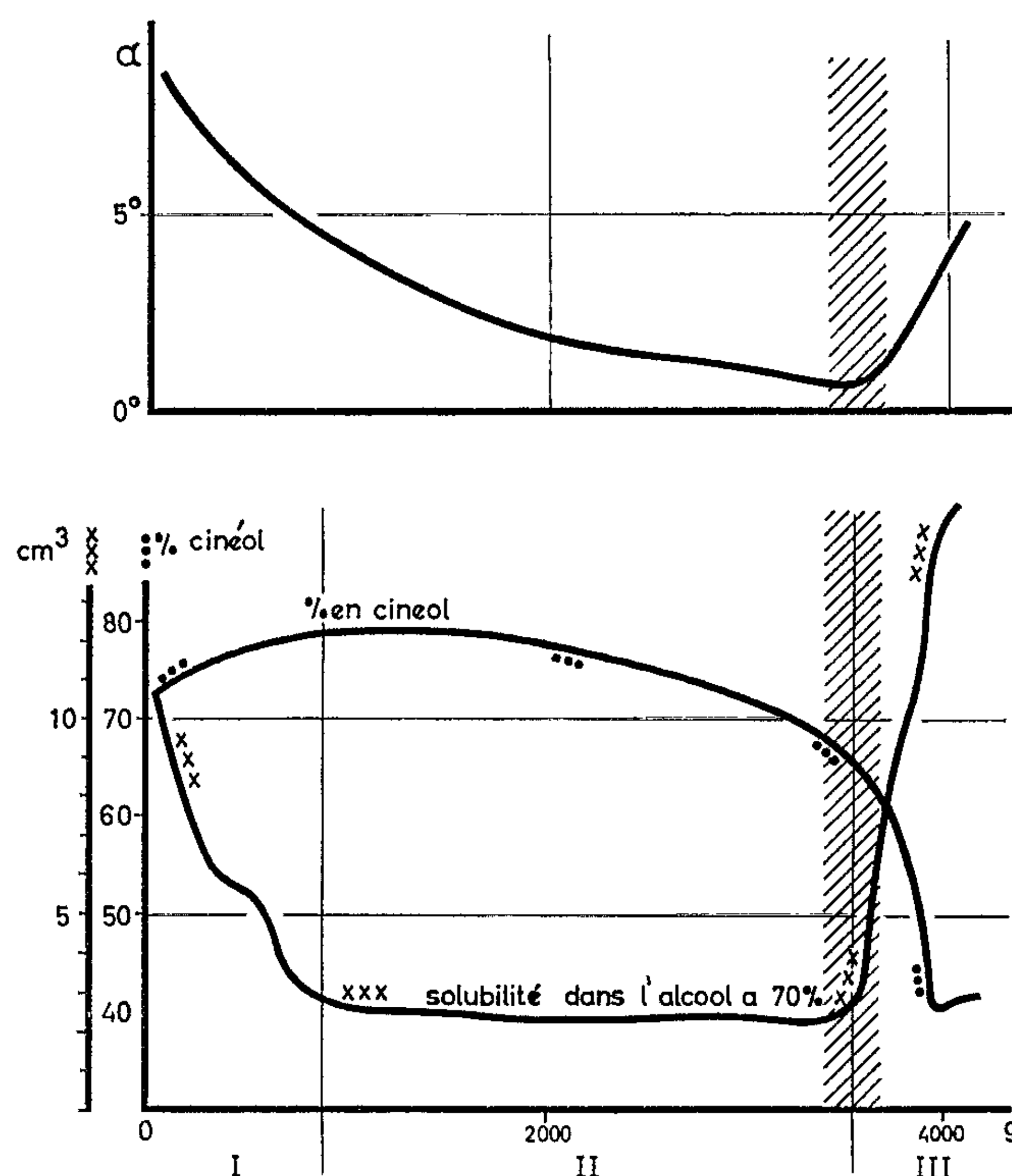
Les courbes de la figure ci-contre représentent les variations de ces propriétés. En abscisses sont portés les poids successifs de chaque fraction et en ordonnées les propriétés correspondantes.

L'étude de l'ensemble des courbes permet de diviser facilement le graphique en trois zones :

La zone I au début de l'extraction est d'interprétation facile. Il y a diminution de pinène et augmentation de cinéol.

Après un passage continu et progressif on arrive à la zone II où les propriétés sont constantes en première approximation. Elle correspond à un minimum de pinène.

La zone II est séparée de la zone III par une discontinuité très nette tant pour la solubilité que pour le pouvoir rotatoire (et qu'on retrouve à un bien moindre degré pour l'indice de réfraction ou la densité). Ce fait est tout à fait singulier quand on pense que l'extraction des feuilles à la vapeur d'eau est faite avec un matériel rustique et sans aucune précaution particulière favorisant une séparation.



Tout naturellement on pense d'abord à l'apparition d'un nouveau composé terpénique moins volatil que le pinène et qui passerait après le cinéol. Le limonène qui existe parmi les composés mineurs ne peut être retenu, car les quantités de terpènes formées sont relativement beaucoup trop grandes.

Or les analyses ont montré qu'il s'agit de l'α-pinène qui réapparaît en quantités plus grandes que dans la zone II. Cela est confirmé par toute une série de mesures tant physiques que chimiques, toutes concordantes, entre autres la chromatographie en phase gazeuse et le spectre infrarouge. En particulier, nous avons caractérisé le pinène par oxydation en acide pinonique et préparation de l'oxime de ce dernier par la méthode préconisée par M. Delépine et qui est particulièrement facile (¹). Cependant les rendements que nous avons obtenus ont été nettement moins bons.

L'augmentation de la teneur en pinène dans la zone III a été en particulier établie par une série de distillations semi-quantitatives suivies par l'étude des spectres infrarouges. Il est ainsi nettement établi que la diminution de la solubilité constatée dans la zone III correspond effectivement à un accroissement du pourcentage en pinène.

Cette augmentation subite de pinène et sa formation en quantités relativement importantes en fin de l'extraction industrielle est un phénomène tout à fait inattendu. La formation de ce pinène est évidemment différente de celle du pinène qui a passé dans la zone I et qui était manifestement libre. Tout se passe comme s'il était lié sous une forme quelconque à d'autres produits et qu'il se libère à ce moment sous l'action prolongée de la vapeur d'eau.

On est ainsi amené à faire l'hypothèse que, dans les feuilles d'*Eucalyptus*, se trouve :

— du pinène libre;

— du cinéol libre;

— une combinaison inconnue capable de libérer du pinène sous l'influence prolongée de la vapeur d'eau. Cette combinaison est en quelque sorte un précurseur de pinène.

De fait, cette brusque augmentation de pinène en fin de l'extraction des feuilles n'est que le phénomène le plus facile à voir parmi un ensemble de faits beaucoup plus compliqués.

En effet, lors de la distillation semi-quantitative des fractions obtenues au cours de l'extraction industrielle, les séparations se révèlent de plus en plus difficiles et délicates et les distillats obtenus ne sont pas toujours stables. Au bout de deux mois, par exemple, certaines fractions sont devenues visqueuses, d'autres laissent des dépôts solides mal définis et dont la purification est des plus fastidieuses. Enfin il se forme souvent des masses butyreuses desquelles il est possible d'extraire à l'acétone un produit assez constant de formule brute $C_{19}H_{28}O_2$ présentant les caractéristiques d'une cétone α non saturée et qui charbonne vers 300°, sans fondre.

Il semble donc bien qu'on se trouve en présence d'un ensemble de « débris » parfois assez peu stables de molécules primaires dont le pinène et le cinéol sont les aboutissants les plus stables.

(*) Séance du 5 octobre 1964.

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 1369.

(*Université de Tananarive, Madagascar.*)

BIOCHIMIE. — *Propriétés d'une lipase fongique à haute activité.* Note (*) de MM. **Pierre Laboureur** et **Michel Labrousse**, présentée par M. Roger Heim.

La lipase exocellulaire d'une souche de *Rhizopus* provoque l'hydrolyse de nombreux glycérides entre pH 2,5 et 9,5; elle peut agir à des températures inférieures à 20° et supérieures à 50°; son activité est augmentée par le calcium et l'albumine.

Divers auteurs ont signalé que des champignons de la famille des Mucoracées ([1]), notamment *Mucor delemar* [([2]), ([3])] et *Mucor mucedo* ([4]), sont capables de produire des enzymes lipolytiques. Cherchant à préciser les propriétés de ces enzymes, nous avons étudié de nombreuses souches de cette famille, et plus particulièrement une souche de *Rhizopus* : *Rhizopus* sp. n° 12 426.

Cette souche nous a permis d'obtenir, par culture en profondeur, une enzyme lipolytique exocellulaire à haute activité et d'en déterminer certaines des propriétés essentielles. Cette enzyme est obtenue à l'état brut (lipase Rh B) par précipitation avec des solvants organiques; elle est ensuite purifiée par chromatographie sur résine échangeuse d'ions et filtration sur gel de dextrane. Le produit purifié (lipase Rh P) est lyophylisé et se présente sous la forme d'une poudre blanche, inodore, amorphe, soluble dans l'eau et les tampons usuels, insoluble dans les solutions salines très concentrées ainsi que dans la plupart des solvants organiques.

L'activité lipolytique de cette enzyme est déterminée en titrant à pH constant, par de la soude, les acides gras libérés par action de la lipase sur une émulsion d'huile d'olive stabilisée par un alcool polyvinylique. Nous appelons unité la quantité d'enzyme qui, dans les conditions du dosage, libère en 1 mn 1 μmol d'acide gras.

Activités comparées de différentes préparations de lipase :

Lipase pancréatique Codex : 6 000 à 7 000 unités/g;
« de *Candida cylindracea* ([5]) : 2500 à 3000 unités/g;
« Rh (filtrat de culture) : 150 à 200 unités/ml;
« Rh B : 12 000 à 15 000 unités/g;
« Rh P : 2 500 000 à 3 000 000 d'unités/g.

Par rapport au filtrat de culture, l'activité du produit purifié a donc été concentrée environ 15 000 à 20 000 fois.

Activité sur huile d'olive en fonction de la température. — La figure 1 montre que la lipase Rh P est capable d'agir dans une zone très large de température; il est remarquable qu'à 50° son activité soit encore très importante.

Activité en fonction du pH sur différents substrats. — L'activité enzymatique de la lipase Rh P est possible dans une zone de pH exceptionnellement étendue.

Les courbes de la figure 2 semblent montrer l'existence de deux enzymes mais aucune des techniques de purification utilisées n'a permis d'isoler ou de séparer deux lipases. Cette enzyme est une lipase vraie puisque capable de provoquer une hydrolyse très poussée et très rapide de triglycérides comme la trioléine pure, l'huile d'olive, l'huile d'arachide, et une hydrolyse moins importante de la tributyrine. Après action sur huile d'olive, nous avons pu mettre en évidence par chromatographie sur couche mince de gel de silice la formation rapide de 1.2 et de 1.3-diglycérides, de monoglycérides et d'acides gras. Avec une hydrolyse plus prolongée

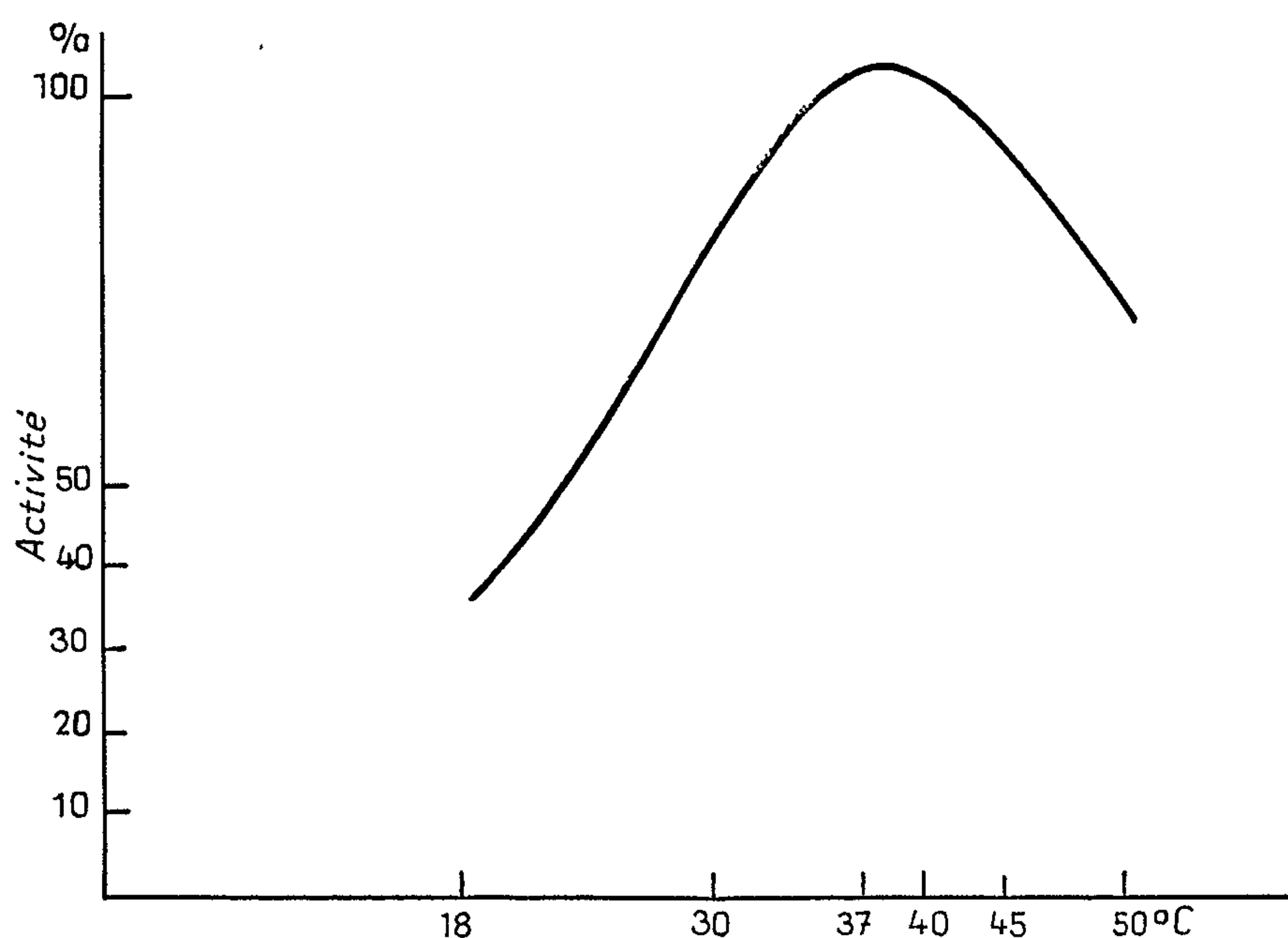


Fig. 1.

nous avons constaté la disparition progressive des diglycérides puis celle des monoglycérides; ceci montre que cette lipase est capable d'hydrolyser les glycérides jusqu'au stade glycérol-acides gras. Cette lipase peut aussi hydrolyser la dioléine et la monoléine. Par contre sur des substrats à chaînes grasses très courtes comme la triacétine, la diacétine et la monocétine, nous n'avons constaté aucune hydrolyse.

Par électrophorèse sur papier nous avons pu mettre en évidence une action sur la fraction lipidique des lipoprotéines sériques.

Effecteurs. — Parmi les substances minérales Ca^{++} et, à un degré bien moindre, Mn^{++} sont fortement activateurs de la lipase, alors que sont inhibiteurs $Zn^{++} > Hg^{++} > Pb^{++} > Cu^{++} > Sn^{++} > Fe^{+++} > Co^{++} > Al^{+++}$ pour une concentration de 2.10^{-4} M. Sont inactifs Mg^{++}, Na^{+} et Sr^{++} jusqu'à la concentration de 1.10^{-2} M.

Parmi les substances organiques l'albumine et le cholestérol sont activateurs. Le complexon III sans action à faible dose devient rapidement

inhibiteur lorsque la dose augmente. Le tween 20 et le laurylsulfate de sodium sont activateurs à faible dose, mais à forte dose ils provoquent une inhibition qui peut devenir pratiquement totale. Le cholate de sodium est toujours activateur, le taurocholate de sodium activateur à faible dose et inhibiteur à forte dose et le désoxycholate de sodium est toujours inhibiteur.

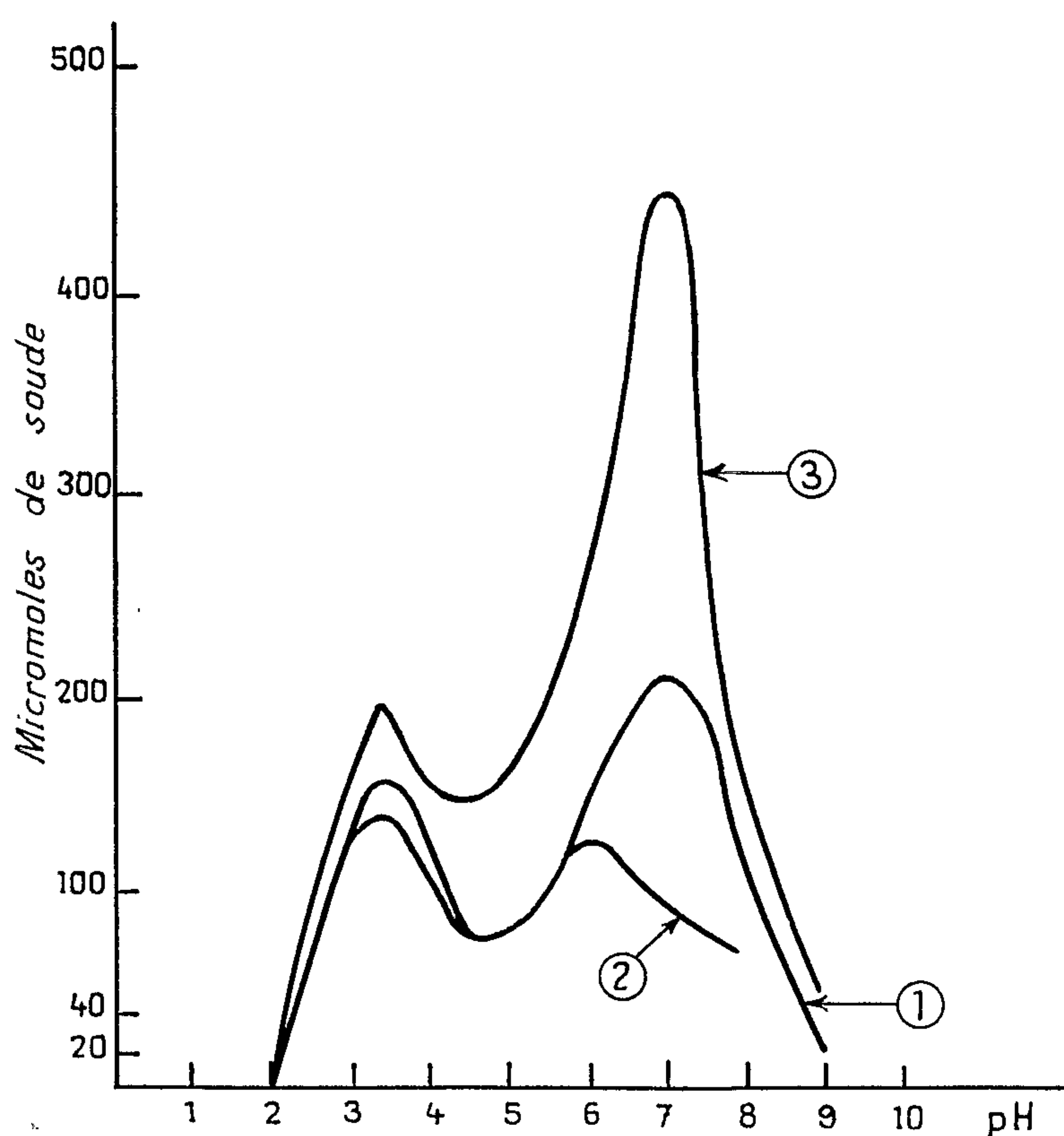


Fig. 2.

(1) Action de 50 unités sur 3 g d'huile d'olive.
(2) » 150 » » 3 g de tributyrine.
(3) » 50 » » 3 g de trioléine.

Les réducteurs, en général, protègent l'enzyme en solution, alors que les oxydants la détruisent rapidement. L'activité lipolytique, détruite par un oxydant, n'est plus régénérable par addition d'un réducteur.

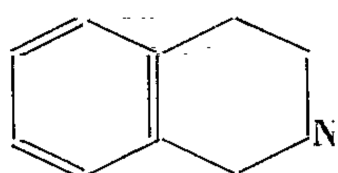
(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Y. Satomura, S. Oi, A. Sawada et J. Fukumoto, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 23, n° 3, 1959, p. 150-156.
(2) St. I. Taussig, *Studii Si Cercetàri Stiintifice*, 3-4 Anul III, 1952, p. 120-133.
(3) St. I. Taussig, *Studii Si Cercetàri Stiintifice*, 1-2 Anul V, 1954, p. 157-167.
(4) A. M. Stern, Z. J. Ordal et H. O. Halvorson, *J. Bact.*, 68, 1954, p. 24-27.
(5) M. Sangyo et K. Kaisha, Brevet français n° 1.334.265.

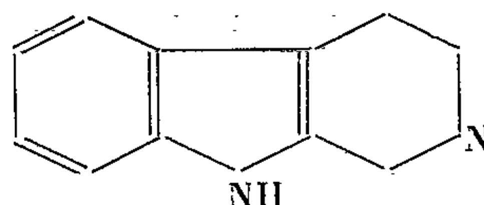
(30, *rue de Versailles, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur quelques effets pharmacologiques de la l-tétrahydroprotoberbérine chez le Chat.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Ayant pu constater, chez le Chien, d'une part, que la tétrahydroisoquinoline montre un pouvoir sympathicolytique égal à celui du tétrahydronorharmane (I), d'autre part, que le yohimbane, qui diffère de la

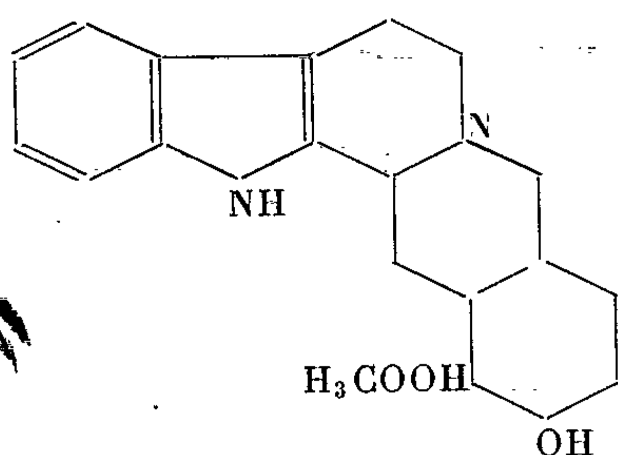


Tétrahydroisoquinoline.

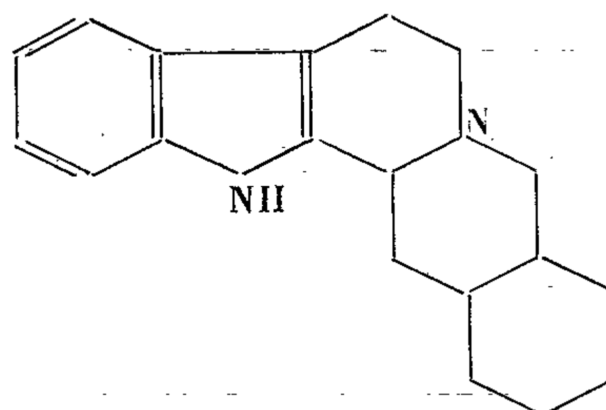


Tétrahydronorharmane.

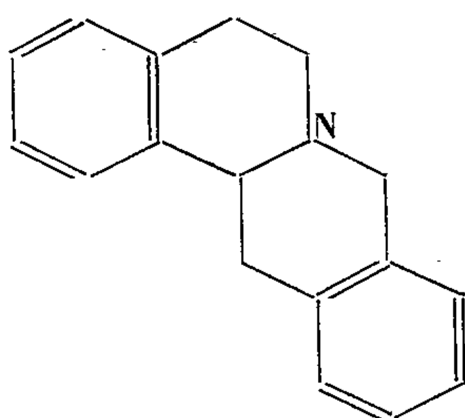
yohimbine par l'absence du carbométhoxyle et de l'oxhydrile, est doué d'une activité sympathicolytique (²) qui n'est que 3.5 fois plus faible que celle de cet alcaloïde (³), nous avons pu constater que la *l*-tétra-



Yohimbine.



Yohimbane.



l-Tétrahydroprotoberbérine.

hydroprotoberbérine, dépourvue de noyau pyrrol, révèle une action sympathicolytique [(⁴), (⁵)] à peu près égale à celle d'un des stéréoisomères de la yohimbine, la corynanthine, qui, elle, possède dans sa molécule un groupement pyrrolique.

Il nous a paru nécessaire de rechercher si l'activité sympathicolytique de la *l*-tétrahydroprotoberbérine se manifeste chez d'autres animaux que le Chien, en particulier chez le Chat anesthésié par le mélange de Straub. Voici les observations que l'expérience qui a donné les tracés ci-joints, nous a permis de faire.

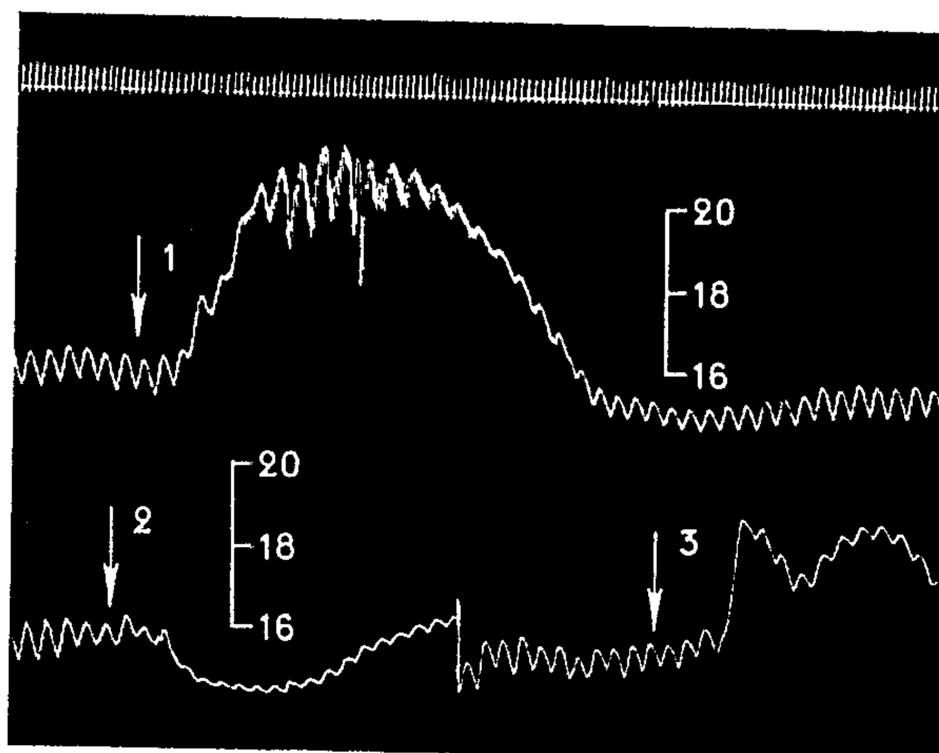


Fig. 1. — Chatte de 3 kg, anesthésiée par le mélange de Straub (chloralose et éthyluréthane) en injection sous-cutanée. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 3e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène, en 1 et 3, 0,015 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst; en 2 : 1,50 mg de *l*-tétrahydroprotoberbérine. Tracé réduit de 35 %.

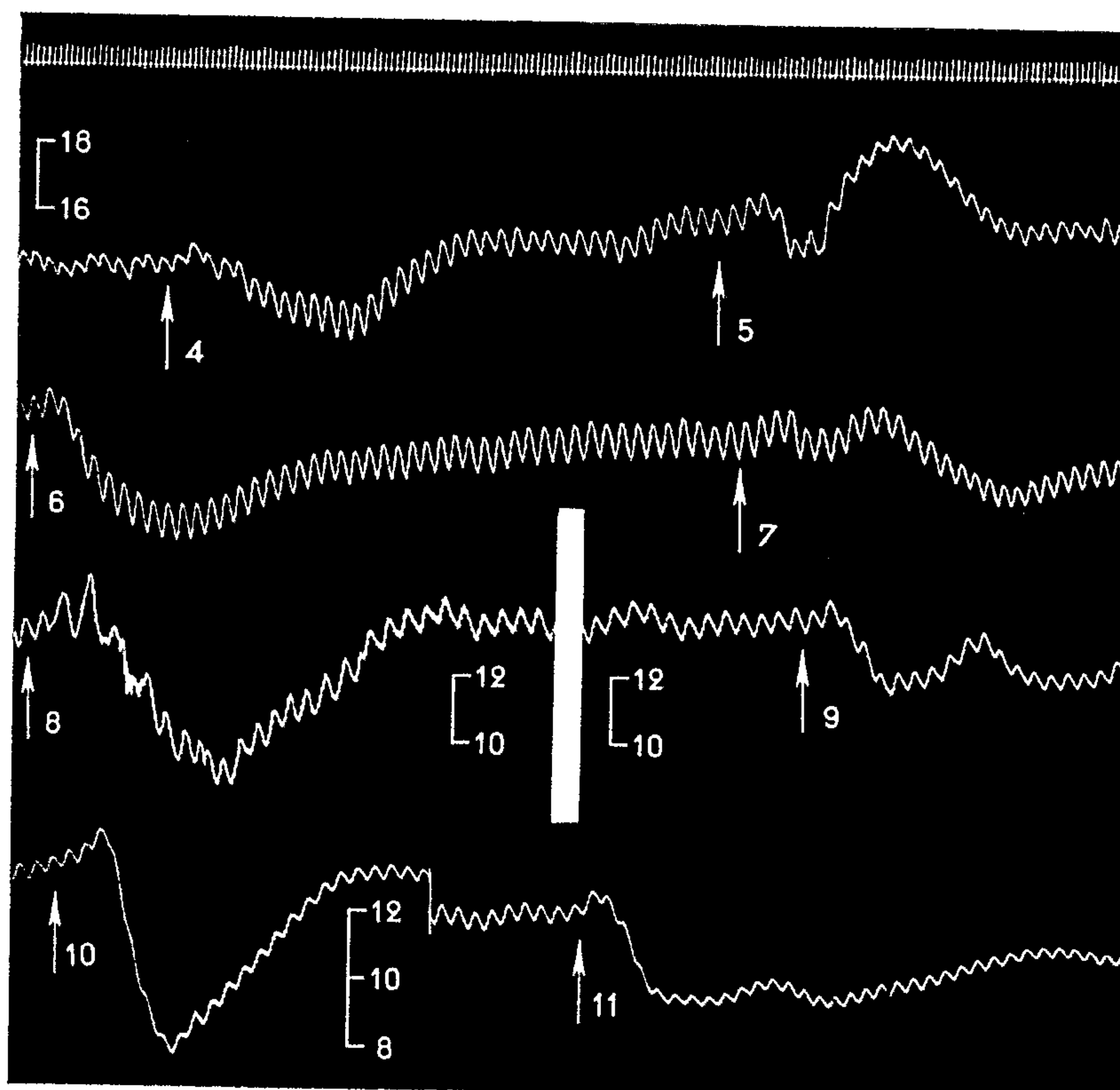


Fig. 2 (Suite de la figure 1). — 1re ligne : temps en secondes; 2e, 3e, 4e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté, dans la saphène, en 5, 7, 9 et 11, 0,015 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst; en 4, 3 mg.; en 6, 6 mg; en 8, 12 mg; en 10, 18 mg de *l*-tétrahydroprotoberbérine. Tracé réduit de 35 %.

Au début de l'expérience l'injection intraveineuse de 0,015 mg de bitartrate d'adrénaline avait fait passer la pression artérielle de 163 à 214, 151, 158 mm de mercure, produisant ainsi une hypertension maximale de 51 mm et une hypotension secondaire atteignant 12 mm de mercure.

Quand l'animal eut reçu dans les veines 1,50 mg de *l*-tétrahydroprotoberbérine, soit 0,50 mg de cette base par kilogramme, l'adrénaline, à la même dose que précédemment, éleva la pression artérielle de 158 à 188, soit de 30 mm de mercure, l'abaissa momentanément à 175 mm, puis la haussa à 187 mm, niveau à partir duquel cette pression s'abaissa progressivement jusqu'à ce qu'elle se trouve un peu au-dessous de celui où elle se trouvait avant l'injection d'adrénaline. Donc, déjà à la dose de 0,50 mg/kg, la *l*-tétrahydroprotoberbérine a témoigné de son action sympathicolytique, d'une part en réduisant de 51 à 30 mm de mercure l'hypertension maximale produite par l'adrénaline, d'autre part en interrompant la montée de pression adrénalinique par un « deep » qui ne s'était pas produit initialement.

Après une nouvelle injection de *l*-tétrahydroprotoberbérine, celle-ci de 1 mg/kg, la pression — sous l'influence de l'adrénaline — monta très faiblement de 160 à 165 mm de mercure, s'abaissa à 151 mm donc à 9 mm au-dessous de son niveau initial, puis s'éleva jusqu'à 181 mm de mercure, soit jusqu'à 21 mm au-dessus de ce même niveau, enfin redescendit progressivement jusqu'à 157 mm de mercure, c'est-à-dire jusqu'à 3 mm au-dessous de ce toujours même niveau initial. Les effets sympathicolytiques sont ici bien plus marqués qu'après l'administration de 0,5 mg/kg de *l*-tétrahydroprotoberbérine, mais l'aire d'hypertension l'emporte encore ici sur l'aire d'hypotension, de telle sorte qu'on ne peut voir là une véritable inversion de l'hypertension adrénalinique. En effet, bien que l'adrénaline ait produit ici, immédiatement après la légère hausse de pression initiale, une véritable hypotension dont l'aire est de 22 mm^2, elle a provoqué ensuite une hypertension très supérieure à cette hypotension puisque son aire est de 165 mm^2, donc 7,5 fois plus étendue que l'aire d'hypotension.

Lorsque le chat eût reçu une troisième injection de *l*-tétrahydroprotoberbérine, celle-ci de 2 mg/kg, l'effet hypertenseur de l'adrénaline fut manifestement inversé; la pression artérielle, après une hausse insignifiante qui la porta de 150 à 154 mm, s'abaissa à 149 mm, remonta à 155, puis descendit à 134 mm, c'est-à-dire à 16 mm au-dessous de son niveau initial. L'aire d'hypertension fut ici presque nulle et l'aire d'hypotension l'emporta considérablement sur elle. Néanmoins il convient de noter que l'hypotension fut interrompue par une hausse faible et passagère mais cependant fort nette de la pression carotidienne.

Quand l'animal fut soumis à des injections de plus en plus fortes de *l*-tétrahydroprotoberbérine, la première phase de l'hypotension produite par l'adrénaline à la suite des injections se montra de plus en plus

marquée; la pression carotidienne s'abaissa, en effet, de 140 à 123, soit de 17 mm de mercure après que le chat eut reçu une troisième injection de *l*-tétrahydroprotoberbérine, celle-ci de 4 mg/kg, de 122 à 96 c'est-à-dire de 26 mm de mercure, quand on lui eut administré une quatrième injection de *l*-tétrahydroprotoberbérine, celle-ci de 6 mg/kg.

Remarquons enfin qu'à toutes les doses où nous l'avons injectée chez le Chat, la *l*-tétrahydroprotoberbérine s'est trouvée d'autant plus hypotensive que la dose injectée était plus forte, mais, dans tous les cas, cette hypotension n'a été que peu durable, la pression revenant plus ou moins rapidement à son niveau initial. A la dose de 0,5 mg/kg, elle a abaissé la pression carotidienne de 15 mm de mercure, à celle de 1 mg/kg de 14 mm de mercure, à celle de 2 mg/kg de 32 mm de mercure, à celle de 4 mg/kg de 41 mm de mercure, enfin à celle de 6 mg/kg de 56 mm de mercure.

Bien que, comme ceux que nous avions obtenus antérieurement chez le Chat et qui nous avaient permis de fixer la dose sympathicolytique, chez cet animal, à 0,75 mg/kg pour la québrachine et à 0,25 mg/kg pour l'acide québrachique, les résultats expérimentaux que nous relatons dans la présente Note reposent sur une seule expérience et ne peuvent donc permettre de fixer qu'une dose sympathicolytique approximative pour chacune des trois substances, on peut cependant affirmer :

1° que la *l*-tétrahydroprotoberbérine possède chez le Chat, comme chez le Chien, une forte activité sympathicolytique qui se rapproche de celle de la québrachine (= yohimbine);

2° que le Chat est moins sensible que le Chien à l'action sympathicolytique de la *l*-tétrahydroprotoberbérine, de la québrachine et de l'acide québrachique et est par conséquent moins propre que lui à l'évaluation de cette action.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1616.

(2) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 489.

(3) Raymond-Hamet, *Thèse Doct. Sc.*, Paris.

(4) Raymond-Hamet, *Bull. Acad. Méd.*, 3e série, 136, 1952, p. 408.

(5) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1616.

(14, *rue de la Glacière, Paris*, 13e.)

VIROLOGIE. — *Réplication de l'acide ribonucléique du virus de la mosaïque jaune du Navet. Étude d'une RNA polymérase.* Note (*) de Mme **Suzanne Astier-Manifacier** et M. **Pierre Cornuet** [1] présentée par M. Pierre Lépine.

Une RNA polymérase a été isolée de choux infectés par le virus de la mosaïque jaune du Navet, elle incorpore les quatre nucléotides dans un rapport voisin de la composition du RNA viral; dans certaines conditions elle est activée par un modèle viral à deux brins.

Selon la conception généralement admise, la biosynthèse des acides ribonucléiques (RNA) viraux requiert le fonctionnement d'un système ou groupe de systèmes enzymatiques spécifiques. Nous avons montré avec divers auteurs [2] la possibilité d'obtenir une augmentation de pouvoir infectieux *in vitro* lorsqu'on utilise une fraction enzymatique nucléaire isolée de Tabacs infectés par le virus de la mosaïque du Tabac. Malheureusement, la corrélation avec l'incorporation de nucléotides marqués dans le polynucléotide formé n'a pu jusqu'ici être dégagée d'une façon concluante [3]. Depuis, divers travaux ont démontré l'existence de polymérases vraisemblablement impliquées dans la synthèse du *Mengo virus* [4], du virus poliomyélitique [5] et du bactériophage MSØ 2 [6].

Nous relatons ici l'isolement et la purification partielle d'un complexe polymérase particulier présent chez *Brassica chinensis*, variété Petsaï infecté par le virus de la mosaïque jaune du Navet. Ce système incorpore *in vitro* dans un rapport déterminé les quatre nucléosides phosphates dans un produit acide insoluble et dans certains essais, il s'est montré activé par la présence d'un modèle (primer) polynucléotidique à deux brins. L'isolement du système s'effectue comme suit : les feuilles infectées depuis 8 jours sont congelées, broyées, dans une solution de : saccharose, 0,25 M; Tris, 0,01 M; Cl_2Mg, 0,005 M, pH 7,5. Une centrifugation de 15 mn à 15 000 g élimine un important culot. Le surnageant maintenu à 0°C est amené à 0,007 M EDTA; après 5 mn le précipité est recueilli par centrifugation de 15 mn à 15 000 g, en chambre froide. Le culot est homogénéisé avec 1/5 du volume initial d'une solution Tris 0,01 M; Cl_2Mg, 0,01 M, pH 7,5 et une centrifugation de 5 mn à 10 000 g élimine l'insoluble; le surnageant est passé sur colonne de DEAE-cellulose, lavé avec un tampon Tris pH 7,5; 0,05 M NaCl, la fraction enzymatique est éluée avec le même tampon amené à 0,3 M NaCl puis est précipitée à demi-saturation de sulfate d'ammonium neutralisé. L'enzyme est généralement reprise dans une partie du milieu d'incubation contenant notamment Mg^{++}

et Mn^{++}. L'ensemble des opérations est effectué entre o et 4°C. Il résulte de cette méthode que le système polymérase se trouve vraisemblablement 8 jours après l'infection entraîné par les polyribosomes cytoplasmiques.

L'activité polymérase révélée par l'incorporation de nucléotides marqués est, en fait, complexe; le procédé d'isolement ne permet pas de la séparer, par exemple, de l'activité normale de la DNA-RNA transcriptase ou d'éventuelles autres polymérases. Il faut donc essayer de réunir un ensemble de conditions qui confèrent à l'activité éprouvée une originalité telle, qu'elle exprime une biosynthèse anormale pouvant en définitive être rapportée à l'acide nucléique viral. C'est ainsi qu'on utilise la préincubation avec la désoxyribonucléase pour éliminer l'action « primer » du DNA de l'hôte et la préincubation avec ATP et GTP pour réduire une incorporation parasite de GTP. Dans ces conditions l'étude de l'incorporation de chacun des quatre nucléotides révèle une différence marquée entre les polymères synthétisés à partir de fractions enzymatiques équivalentes de plantes saines et infectées. Le rapport C/G est très caractéristique du RNA viral, on remarque dans le tableau I que le pourcentage d'incorporation des différents nucléotides évolue au cours de l'infection pour atteindre 11 jours après, une valeur très approchée de celle donnée par l'analyse du RNA du virus de la mosaïque jaune.

TABLEAU I.

Incorporation en micromicromoles de AMP, CMP, GMP, UMP.

La concentration finale du milieu d'incubation est de : Tris, 0,08 M; succinate de sodium, 0,08 M; Cl_2Mg, 0,005 M; Cl_2Mn, 0,002 M. Chaque tube contient dans 0,25 ml : ATP, 40; CTP, 44; GTP, 41; UTP, 45 mµM, plus 0,1 µCi du nucléotide ^{14}C; DNase : 1 µg; primer : 5 µg; extrait enzymatique : 200 à 1000 µg. Préincubation : 30 mn à 10°C. Incubation : 25 mn à 30°C, pH 8,5.

	Plantes saines.	%.	Infection de 7 jours.	%.	Infection de 11 jours.	%.	Analyse virus (10).
A..........	3,4	21	52,5	23	32,7	21	20
C..........	4,0	25	64,9	29	62,7	40	39
G..........	6,7	42	64,8	29	41,6	27	19
U..........	1,7	10	36,7	16	17,0	11	22

Le mécanisme de la réplication des chaînes virales à un brin peut se concevoir, dans l'état actuel des connaissances (7), par la création d'une forme intermédiaire de réplication constituée d'un polymère à deux brins. Le schéma envisagé consiste à diviser la réplication du RNA viral en deux stades, le premier réalisant une réplique négative de la chaîne virale par complémentarité, le second se servant de cette chaîne inverse, ou de l'hybride (+, —) ainsi constitué, comme « primer » pour le système polymérase spécifique, qui pourra alors synthétiser la chaîne fonctionnelle

par le mécanisme d'une nouvelle complémentarité. La découverte récente de la forme intermédiaire à deux brins du virus de la Mosaïque jaune vient considérablement renforcer cette hypothèse ([8]). Il importait donc d'éprouver le système polymérase vis-à-vis d'un « primer » à un brin (RNA viral) ou à deux brins (RNA viral + RNA complémentaire). Le RNA complémentaire a été synthétisé par la méthode décrite dans la légende du tableau II.

TABLEAU II.

Action des primers sur divers extraits enzymatiques.

Le « primer » à un brin est le RNA du virus extrait au phénol. Le « primer » à deux brins est synthétisé à partir du précédent par la méthode de Fox ([10]), puis traité à la RNase 100 μg/ml. pendant 30 mn à 25°C. et extrait au phénol. Les nombres représentent les coups par 10 mn, les nombres entre parenthèses représentent l'efficacité relative du « primer » à deux brins par rapport au « primer » à un brin, et du « primer » à un brin par rapport à une incubation sans « primer ».

Extraits enzymatiques de plantes saines.

	Extrait I.		Extrait II.		Extrait III.		
« Primer ».	U.	G.	G.	C.	A.	G.	U.
O........	77	194	443	289	240	-	266
1 brin.....	159 (106)	182 (0)	317 (0)	153 (0)	396 (65)	607	157 (69)
2 brins.....	127 (0)	187 (2)	254 (0)	149 (0)	340 (0)	675 (11)	167 (6)

Extraits enzymatiques de plantes infectées.

	Extrait I.		Extrait II.		Extrait III.		Extrait IV.	
« Primer ».	U.	G.	U.	G.	C.	G.	C.	G.
O........	27	99	82	124	-	-	69	31
1 brin.....	38 (40)	95 (0)	79 (0)	167 (0)	95	86	65 (0)	47 (0)
2 brins.....	114 (200)	290 (205)	121 (53)	228 (36)	148 (55)	139 (61)	62 (0)	41 (0)

On observe dans ce tableau que certains extraits enzymatiques seulement sont nettement activés par un « primer » à deux brins; le « primer » à un brin n'ayant jamais d'efficacité, on peut conclure que l'enzyme isolée de plantes infectées contient un « primer » endogène vraisemblablement à deux brins et que dans certains cas (synthèse très active de polymérase dans la plante) il peut en être partiellement dépourvu. Le manque de sensibilité du système polymérase vis-à-vis d'un « primer » viral à un brin amène à supposer que le processus de réplication s'effectue au moins à l'aide de deux polymérases différentes. On peut imaginer en premier lieu que la DNA-RNA transcriptase normale de la cellule momentanément dépourvue de « primer » DNA par un mécanisme de répression au niveau du DNA ([9]) se trouve disponible pour synthétiser un brin complémentaire au RNA viral et même effectuer la réplication de la forme intermédiaire complète, les chaînes de polymère à deux brins ainsi constituées servant de « primer » pour le système polymérase étudié ici.

(*) Séance du 12 octobre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de MM. Guy Macquaire et Gilbert Molin.

(2) P. CORNUET et S. ASTIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3076.
(3) J. SEMAL, Communication personnelle et travaux du laboratoire.
(4) D. BALTIMORE et R. FRANKLIN, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 3395.
(5) D. BALTIMORE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 51, 1964, p. 450.
(6) C. WEISSMANN et coll., *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 49, 1963, p. 407.
(7) C. WEISSMANN et coll., *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 51, 1964, p. 682.
(8) H. MANDEL et coll., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 16, 1964, p. 604.
(9) D. BALTIMORE et R. FRANKLIN, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 48, 1962, p. 1383.
(10) C. FOX et coll., *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 186.

(*Service de Virologie, I. N. R. A., Route de Saint-Cyr, Versailles.*)

IMMUNOLOGIE. — *Recherche d'un complexe précipitant au cours de la réaction Gm/anti-Gm.* Note (*) de M. **Roger Audran** et Mme **Marion Steinbuch**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Étudiée par les méthodes de précipitation spécifique en milieu aqueux et en milieu gélifié, la réaction Gm/anti-Gm ne donne pas lieu à un complexe précipitant.

Les sérums normaux doués d'activité anti-Gm ([5]) servent à la détermination des groupes sériques de γ-globulines. Nous avons précédemment localisé l'activité anti-Gm des sérums normaux dans la fraction β_2 M (γ_1 M) ([2]) et étudié la nature anticorps de cette activité anti-Gm ([1]).

La formation d'un complexe au cours de la réaction Gm/anti-Gm a pu être démontrée en absorbant spécifiquement l'activité anti-Gm(*a*) d'un sérum à l'aide de γ-globulines Gm(*a* +) combinées à un support cellulosique ([3]).

Dans le présent travail nous avons recherché la possibilité de mettre en évidence une précipitation en milieu gélifié [méthode de Ouchterlony ([4])] ou en milieux aqueux (« ring-test ») du complexe formé.

La double diffusion en milieu gélifié d'un sérum anti-Gm(*a*) et d'un sérum Gm(*a* +) n'ayant pas donné lieu à une ligne de précipitation, nous avons alors utilisé des réactifs purifiés. Le sérum total anti-Gm(*a*) était remplacé par une préparation de constituants 19 S, concentrée cinq fois par rapport au sérum, obtenue par ultracentrifugation préparative et douée d'activité anti-Gm(*a*). Outre l'α_2-macroglobuline et des traces de lipoprotéines, ces constituants 19 S contiennent en effet la γ_1-macroglobuline qui est le support de l'activité anti-Gm (*a*). Le sérum total Gm(*a*+) était remplacé par des γ-globulines 7 S obtenues à partir du sérum par chromatographie sur DEAE-cellulose selon la méthode de Stanworth ([6]); la figure montre que les deux préparations, constituants 19 S anti-Gm(*a*) et γ-globulines Gm(*a* +), correctement révélées par un antisérum humain total, ne donnent lieu à aucune ligne de précipitation entre elles.

L'excès d'un des réactifs, et notamment l'excès d'antigène, étant susceptible de provoquer la solubilisation du précipité antigène-anticorps, il est possible que l'absence de réaction de précipitation observée avec les sérums et les préparations purifiées précédentes soit due à un mauvais rapport de l' « anticorps » anti-Gm(*a*) et de l' « antigène » Gm(*a* +).

Les rapports efficaces de ces deux réactifs au cours du test sérologique d'inhibition sont les suivants : un sérum anti-Gm(*a*) titrant 1/32 a son activité agglutinante inhibée par un sérum Gm(*a* +) pur ainsi que dilué jusqu'à 1/128. Ces rapports ne peuvent que fournir une indication car le titre du sérum inhibiteur Gm(*a* +) utilisable jusqu'à la dilution 1/128 n'indique que la limite de la réaction d'inhibition, mais toutes les dilutions inférieures sont également efficaces.

Tenant compte des indications précédentes, nous avons soumis à la double diffusion une préparation d'anti-Gm(*a*), identique pour toutes les expériences, et une préparation de γ-globulines Gm(*a* +) soumise à des dilutions successives. La préparation d'anti-Gm(*a*), ayant une activité anti-Gm(*a*) triple de celle du sérum, avait été obtenue par précipitation d'un sérum anti-Gm(*a*) à l'aide de 7 volumes d'acide borique à 2 %. Les γ-globulines

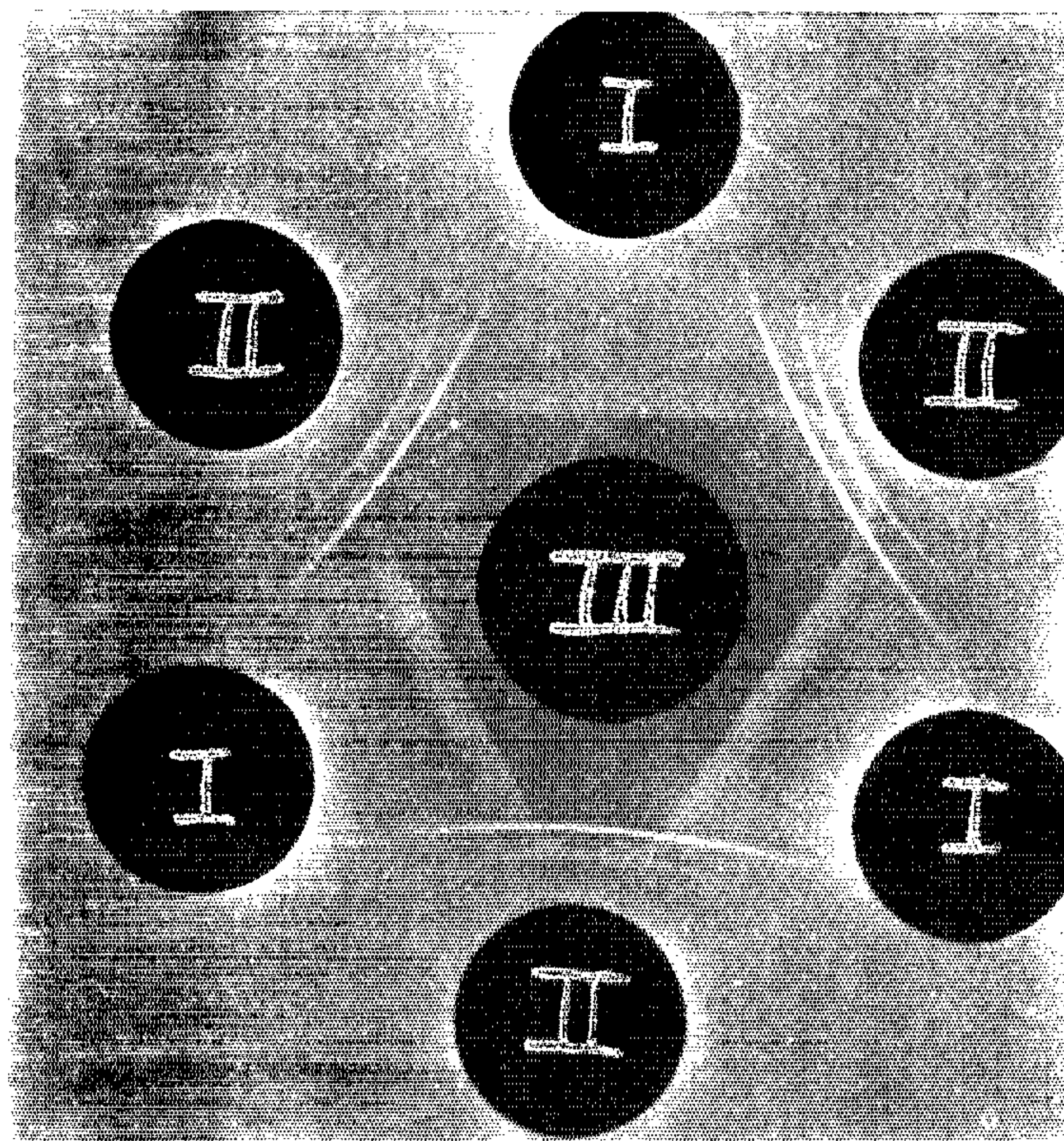


Fig. 1 à 3.

Examen en double diffusion selon la méthode d'Ouchterlony des préparations de γ-globulines Gm(*a* +) en I et de 19 S anti-Gm(*a*) en II. Ces deux préparations sont révélées à l'aide d'un anti-sérum humain total placé dans le réservoir central (en III). On remarque l'absence de ligne de précipitation entre I et II.

Gm(*a* +) avaient été isolées à partir d'un sérum Gm(*a* +) par précipitation au rivanol suivie de chromatographie sur DEAE-cellulose ([6]); ces γ-globulines 7 S ne présentaient en immunoélectrophorèse qu'une ligne de précipitation avec un antisérum humain total. Plusieurs expériences de double diffusion en milieu gélifié furent faites, la préparation anti-Gm(*a*) étant invariable, avec des dilutions croissantes de la préparation de γ-globulines Gm(*a* +), contenant 10 g de γ-globulines par litre; les dilutions de cette préparation effectuées selon une progression géométrique de raison 1/2, allaient de 1/1 à 1/2 048 et contenaient donc des quantités de γ-globulines décroissant progressivement de 1 g % à 0,49 mg %.

En aucun cas, au cours de ces expériences de double diffusion, nous n'avons obtenu de ligne de précipitation en milieu gélifié.

Les expériences de « ring-test » effectuées avec les préparations précédentes n'ont pas montré de disque de précipitation.

Il en résulte que la réaction Gm/anti-Gm ne donne pas lieu à un complexe précipitant.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) R. AUDRAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2234.
(2) R. AUDRAN et J. M. FINE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 199.
(3) R. AUDRAN et M. STEINBUCH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1928.
(4) O. OUCHTERLONY, *Acta Path. Microb. Scandinav.*, 26, 1949, p. 507.
(5) L. ROPARTZ, P. ROUSSEAU, Y. HEMET et L. RIVAT, *Nature*, 188, 1960, p. 112.
(6) D. R. STANWORTH, *Nature*, 188, 1960, p. 156.

(*Centre National de Transfusion Sanguine*,
6, *rue Alexandre-Cabanel, Paris*, 15e.)

IMMUNOLOGIE. — *Réduction de la concentration plasmatique du virus leucémigène de Charlotte Friend par immunothérapie adoptive (greffe de moelle osseuse allogénique)* (1). Note (*) de MM. **Georges Mathé** et **Jean-Louis Amiel** (2), présentée par M. Gaston Cordier.

Une greffe de moelle osseuse allogénique chez des souris porteuses de la leucémie de Ch. Friend réduit, par la réaction immunitaire du greffon contre le virus, la concentration de celui-ci dans le sérum : son injection isogénique induit, lorsqu'il provient d'animaux non traités, la leucémie dans 100 % des cas; la fréquence de celle-ci tombe à 80 % lorsqu'il provient d'animaux traités.

Soit un animal A, porteur de cellules leucémiques a, la néoplasie étant induite par un virus α. Nous avons montré antérieurement qu'une greffe de moelle osseuse allogénique d'un donneur B est capable d'exercer un effet antileucémique lié à la destruction des cellules tumorales par la réaction du greffon contre l'hôte [(4), (6), (8)], et qu'une greffe de moelle osseuse isogénique de donneurs immunisés contre le virus peut exercer également un effet antileucémique (7), qui ne peut s'expliquer que par l'intermédiaire d'une réaction du greffon contre les cellules leucémiques, le virus jouant, dans le cas particulier, le rôle d'antigène.

L'objet du présent travail est de tenter d'appliquer la réaction du greffon contre l'hôte à un essai d'éradication du virus ou, tout au moins d'une réduction de sa concentration dans l'organisme.

Matériel et méthodes. — *Première expérience.* — Les rates de souris F_1(DBA/2×CBA), présentant la leucémie de Charlotte Friend, sont prélevées, pesées, dissociées aux ciseaux dans de la solution de Tyrode à la concentration de 35 % du poids des rates, broyées sur un tamis métallique; la suspension obtenue est centrifugée 10 mn à 2 500 t/mn et le surnageant est conservé.

68 souris F_1(DBA/2×CBA), âgées de trois mois, reçoivent, par voie intrapéritonéale, 0,2 ml de ce surnageant et sont randomisées en quatre groupes de 17 : le groupe A n'est pas traité; le groupe B reçoit, 2 h après l'inoculation, une irradiation totale à la dose de 950 rad (220 kV, 12 mA, 50 cm distance, 0,5 Al, 0,5 Cu); le groupe C reçoit la même irradiation et, en injection intraveineuse, 10^7 cellules médullaires isogéniques; le groupe D reçoit la même irradiation et, en injection intraveineuse, 10^7 cellules médullaires allogéniques de donneurs C_{57}Bl/6 adultes.

Le 4e jour après l'inoculation, les animaux sont saignés par ponction du sinus caverneux et les prélèvements de sang sont groupés à l'intérieur de chaque groupe.

111 souris (DBA/2×CBA) sont randomisées en quatre groupes : A′ (33 souris), B′ (26 souris), C′ (31 souris), D′ (21 souris). Ces souris reçoivent, par voie intrapéritonéale, 0,2 ml de sang, les souris A′ de donneurs A, B′ de donneurs B, C′ de donneurs C, D′ de donneurs D.

Seconde expérience. — 230 souris (DBA/2×CBA) sont randomisées en cinq groupes de 46, A, B, C, D, E. Les groupes A, B, C et D sont traités comme les groupes correspondants de la 1re expérience; le groupe E reçoit une irradiation totale de 950 rad et 10^7 cellules médullaires de donneurs $C_{57}Bl/6$ vaccinés par quatre injections, à quatre jours d'intervalle, de 0,2 ml d'une solution de virus vivant de Charlotte Friend à 25 % du poids de la rate, la dernière injection étant pratiquée un mois avant le prélèvement. Le sang est prélevé par ponction du sinus caverneux ([3]) et les prélèvements de sang sont groupés à l'intérieur de chaque groupe.

225 souris F_1(DBA/2×CBA) sont randomisées en cinq groupes de 45 souris, A′, B′, C′, D′, E′. Les souris reçoivent, par voie intrapéritonéale, 0,2 ml de *sérum*, les souris A′ des donneurs A, B′ des donneurs B, C′ des donneurs C, D′ des donneurs D et E′ des donneurs E.

Résultats. — *Première expérience.* — Les résultats sont consignés au tableau I. Des animaux survivants au-delà de 100 jours et ne présentant aucun signe de leucémie ne se trouvent que dans le groupe D′. La différence de guérisons entre les souris D′ et B′ est statistiquement très significative ($\chi^2 = 10{,}34$ pour 1 dl, S à $P < 0{,}01$).

Tableau I.

Première expérience (0,2 ml de sang).

	Animaux en expérience.	Animaux non leucémiques (plus de 100 jours).
Témoins A′	33	0
950 rad B′	26	0
950 rad + moelle isogénique C′	31	0
950 rad + moelle allogénique D′	21	7

Comparaison entre D′ et B′ :

$$\chi^2 = 10{,}34 \text{ pour 1 dl,} \quad \text{S à } P < 0{,}01.$$

Seconde expérience. — Les résultats sont consignés au tableau II. On a choisi comme premier critère de raréfaction du virus dans les inoculats la survie au-delà du 57e jour, parce que ce jour est celui de la mort de la dernière souris du groupe A′ recevant le sérum de donneurs non traités du groupe A. Le deuxième critère est la survie au-delà de 200 jours d'animaux apparemment indemnes de leucémie et qui sont considérés comme guéris.

Le premier critère fait ressortir l'action, sur la concentration du virus, du traitement des donneurs par la moelle allogénique.

Le nombre de souris survivantes au-delà du 57e jour dans le groupe B′ est de 5, et de 7 dans le groupe C′, la différence n'est pas valable; le traitement par irradiation plus moelle isogénique des donneurs ne semble donc pas avoir des effets différents du traitement par l'irradiation seule.

TABLEAU II.

Seconde expérience (0,2 ml de sérum).

	Animaux morts avant le 58e jour.	Animaux morts entre le 58e et le 100e jour.	Animaux non leucémiques au-delà du 200e jour.
Témoins A'.	45	0	0
950 rad B'.	40	5	0
950 rad + moelle isogénique C'.	38	7	0
950 rad + moelle allogénique D'.	31	13	1
950 rad + moelle allogénique vaccinée E'.	31	7	7

Comparaison entre nombre survivants au-delà du 58e jour entre groupe D' ou E' et groupe B' :

$\chi^2 = 5,40$ pour 1 dl, S pour $P < 0,05$.

Comparaison entre nombre animaux guéris groupes E' et D' :

$\chi^2 = 4,94$ pour 1 dl, S pour $P < 0,05$.

Le nombre des animaux survivants au-delà du 57e jour est de 14 dans les groupes D' et E'; la différence avec le groupe B' est statistiquement valable : $\chi^2 = 5,40$ pour 1 dl, S pour $P < 0,05$.

La vaccination préalable des donneurs des cellules médullaires $C_{57}Bl/6$ apporte un effet supplémentaire; en effet, la comparaison du nombre d'animaux considérés comme guéris dans les groupes D' (1 sur 45) et E' (7 sur 45) fait ressortir une différence statistiquement valable : $\chi^2 = 4,94$ pour 1 dl, S pour $P < 0,01$.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) Travail accompli grâce à l'aide du National Cancer Institute (Bethesda, U. S. A.), contrat n° CA 05703-04, et de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Comité « Cancer et Leucémie », contrat n° 64-FR-163.

(2) Avec l'aide technique de Mlle Françoise Lapeyraque.

(3) F. LAPEYRAQUE, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 8, 1964, p. 195.

(4) G. MATHÉ et J. BERNARD, *Bull. Cancer*, 45, 1958, p. 289.

(5) G. MATHÉ et J. BERNARD, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 4, 1959, p. 442.

(6) G. MATHÉ, J. L. AMIEL et J. BERNARD, *Bull. Cancer*, 47, 1960, p. 331.

(7) G. MATHÉ, J. L. AMIEL et CH. FRIEND, *Bull. Cancer*, 49, 1963, p. 416.

(8) G. MATHÉ, J. L. AMIEL et J. NIEMETZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3603.

(Institut de Cancérologie et d'Immunogénétique,
Institut National de la Santé et de la Recherche médicale,
Association Claude Bernard
et Hôpital Paul Brousse,
14, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.)

IMMUNOLOGIE. — *Augmentation du taux des anticorps consécutivement à l'administration d'une dose très faible de rayons X.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'administration d'une très faible dose de rayons X pendant la préparation d'un animal par les injections d'un antigène entraîne une augmentation considérable du taux des anticorps.

Les rayons X interviennent sur la formation des anticorps dans un sens qui dépend de la dose du rayonnement. Une forte dose détruit le tissu lymphoïde et inhibe, par celà même, toute formation d'anticorps (1). L'expérience montre qu'une irradiation à dose très faible, administrée pendant la préparation de l'animal, entraîne, au contraire, une augmentation considérable du taux des anticorps.

1. Trente deux lapins sont préparés pendant 7 jours par des injections intraveineuses d'une solution d'ovalbumine à 6 g ‰ (0,5 ml le 1er jour; 1 ml le 3e jour; 1,5 ml le 5e jour; 1,5 ml le 7e jour). Le sang est prélevé au 6e jour consécutif à la dernière injection et la présence des anticorps est recherchée à la fois par les méthodes de viscosité et de floculation.

La veille de la deuxième injection, les animaux, enfermés dans une boîte de plexiglas, subissent l'administration *in toto* de 50 r (appareil du type Véga, 250 kV, 12 mA, filtration par 0,3 mm de cuivre et 2 mm d'aluminium, distance anticathode-peau : 70 cm; durée de l'irradiation : 75 s). Six autres lapins subissent la même préparation par l'ovalbumine, mais ne sont pas exposés aux rayons X.

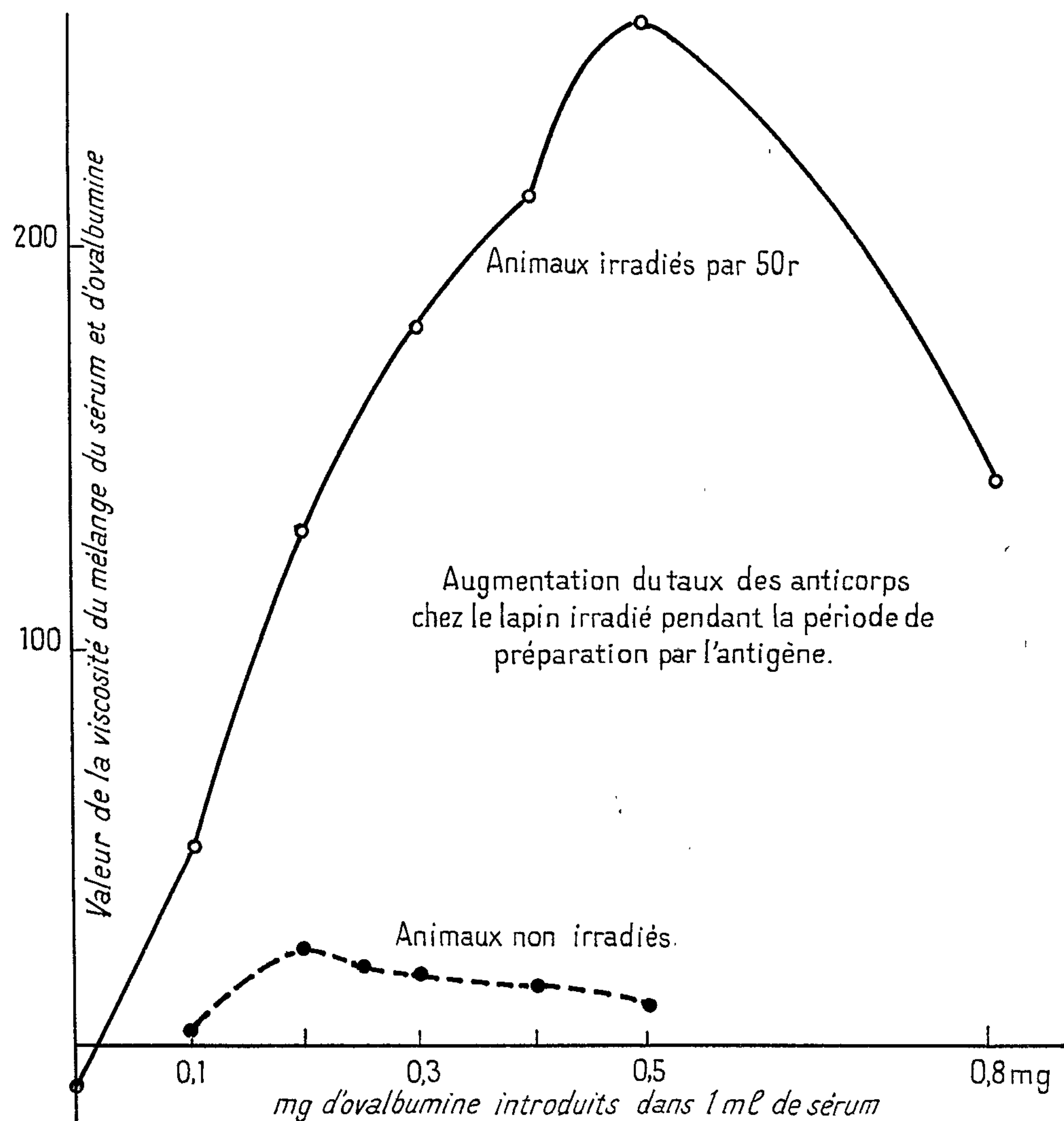
Pour les animaux irradiés, on constate une élévation considérable du taux des anticorps : le résultat de l'épreuve de viscosité présente une augmentation comprise entre 200 et 600 % (*fig.*). Une floculation massive — d'une abondance jamais observée — apparaît aussitôt que l'ovalbumine est mise au contact du sérum; dans la zone d'équivalence, cette floculation est comparable à une précipitation par l'acide trichloracétique dilué.

La courbe montre que le sérum des témoins, préparés avec le même nombre d'injections mais non irradiés, n'entraîne qu'une augmentation beaucoup plus faible de l'épreuve de viscosité; en même temps, le pouvoir floculant est peu marqué. L'irradiation, pratiquée à ce moment de la préparation de l'animal, provoque donc une augmentation considérable du taux des anticorps.

2. Cet effet des rayons X exige deux conditions essentielles.

La succession des opérations doit être respectée strictement et telle qu'elle vient d'être exposée. L'irradiation doit être pratiquée après la première injection préparante et la veille de la deuxième de ces injections;

effectuée à une autre étape de la préparation des animaux, elle est inefficace ou même antagoniste quand l'irradiation est effectuée au moment de la dernière injection. Déjà à 20 r, son efficacité est manifeste, mais moins



Épreuve de viscosité avec le sérum de lapins préparés par l'ovalbumine.
-------- Animaux non irradiés.
———— Animaux irradiés avec 50 r.

marquée qu'entre 40 et 60 r; supérieure à 80 r, elle exerce un effet antagoniste.

3. Pour expliquer l'intervention de cet horaire très précis pour que les rayons exercent une action optimale, il faut rappeler que la formation des anticorps débute aussitôt après la première injection de l'antigène et se manifeste par l'apparition d'un anticorps de faible activité qui persiste pendant quelques jours dans la circulation [2]. Si, à ce moment,

le tissu lymphoïde est désintégré par les rayons X, les produits de lyse qui en résultent ne sont pas quelconques, mais proviennent, au contraire, d'un anticorps déjà spécifique. Autrement dit, la superposition de l'irradiation avec la nouvelle injection d'antigène permet à la circulation d'apporter au tissu lymphoïde un mélange d'antigène et de facteurs spécifiques, susceptibles d'intervenir immédiatement pour la synthèse de l'anticorps.

D'autre part, l'augmentation du taux des anticorps implique que le nombre des cellules lymphoïdes intactes soit resté élevé par rapport à celui des cellules radiolésées : la radiosensibilité élevée du tissu lymphoïde exige ainsi que la dose des rayons X soit très faible.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 103, 1962, p. 54.

(2) En collaboration avec J. J. PÉREZ et Mlle C. SERGENT, *Ann. Inst. Pasteur*, 72, 1946, p. 843.

(*Service de Chimie Physique, Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Prévention, par injections de corticotrophine, d'une hémochromatose provoquée chez le Rat par l'administration d'o-p'-dichlorodiphényldichloroéthane associé à du jaune de beurre.* Note (*) de M. **Antoine Lacassagne**, Membre de l'Académie et de Mme **Lucienne Hurst**.

L'inhibition de l'action cancérogène du *p*-diméthylaminoazobenzène (DAB) sur le foie a été constatée chez des rats recevant simultanément un corticolytique de synthèse, l'*o-p'*-dichlorodiphényldichloroéthane (*o-p'*-DDD) ([1]), fourni par M. Velluz. On avait observé, chez les animaux ainsi traités, une rapide et abondante surcharge en tissu adipeux, une forte stéatose du foie (où la prolifération des canaux biliaires et la transformation cancéreuse consécutive ne s'étaient pas produites après 11 mois d'intoxication), et des lésions du cortex surrénal.

Dans une nouvelle expérience, il a été recherché si l'administration simultanée de corticotrophine ne modifierait pas ce tableau évolutif. En effet, il a été signalé que l'ACTH restitue partiellement au DAB son aptitude à cancériser le foie de rats hypophysectomisés (O'Neal et coll. 1954), ([2]), et totalement en association avec l'insuline (Dodge et coll.) ([3]); d'autre part, l'ACTH active la régénération du foie après administration d'un autre hépatotoxique cancérogène, le tétrachlorure de carbone (Myren, 1960) ([4]).

Deux lots de rats mâles Wistar adultes ont été nourris dans les conditions habituelles de nos expériences avec un régime (partiellement carencé en protéines et en riboflavine) contenant 0,6 g de DAB et 0,6 g d'*o-p'*-DDD par kilogramme.

1. Un premier lot de neuf rats d'un poids moyen de 385 g a servi de témoin à l'égard du second lot, et de contrôle de la première expérience, l'*o-p'*-DDD utilisé provenant d'un échantillon différent du premier. Effectivement, les résultats obtenus — bien que concordant généralement avec ceux de l'expérience précédemment publiée — comportent certaines différences.

Tous les animaux (sauf celui de 172 jours mort spontanément) ont été sacrifiés; les autopsies ont été pratiquées à 22, 87, 136, 167, 172, 175, 209, 274 et 332 jours après le début du traitement. Comme dans l'expérience antécédente, on a trouvé d'abondants dépôts graisseux sous-cutanés et abdominaux; à l'inverse, la stéatose du foie n'a jamais atteint un degré très marqué. Les processus de réaction hépatique à l'intoxication ont été nettement retardés, mais non supprimés. L'aspect externe de l'organe est resté normal pendant près de six mois. A partir du rat de 175 jours, on trouvait sur la capsule de rares nodules punctiformes disséminés; dans les coupes histologiques, ces lésions étaient reliées à la présence d'un

fin réseau discontinu de petites cellules biliaires « ovales ». Chez le rat de 274 jours, les lésions atteignaient le stade IV ([5]); chez celui de 322 jours existait un petit hépatome. Le poids des surrénales était normal; l'examen microscopique ne permettait d'y déceler que des changements minimes de la fasciculée (quelques travées à cytoplasme éosinophile et dense; petits foyers de cellules en stéatose ou en nécrobiose) et de la réticulée (atrophie et présence d'assez nombreuses cellules chargées en lipofuscine).

Mais une particularité attira l'attention à l'examen des préparations histologiques consistant : *a.* dans la forte hyperplasie des cellules de Kupffer, gorgées de pigment; *b.* dans la présence de nombreux îlots d'érythroblastes dans les sinusoïdes. La rate, bien que non hypertrophiée, montrait également une forte surcharge en pigment. La coloration au bleu de Prusse confirme que, dans cet organe comme dans le foie, il s'agit d'un pigment ferrugineux hématogène. Nonobstant l'absence de numération des globules rouges, il semble donc bien que ces changements aient été la conséquence d'une forte hémolyse toxique, ayant entraîné une réaction érythroblastique.

2. Mais l'intérêt de l'expérience réside dans le fait que les injections d'ACTH ont, d'une part (contrairement à l'attendu) augmenté l'inhibition de la cancérisation, et, d'autre part, prévenu l'hémochromatose constatée chez les témoins.

Les 11 animaux du deuxième lot pesaient en moyenne 289 g. Soumis au même régime que ceux du lot précédent, ils recevaient en outre, chaque semaine, une injection sous-cutanée de deux unités d'ACTH retard Choay. Ils furent autopsiés 59, 78, 108, 164, 209, 223, 234, 267, 271, 283 et 293 jours après le début du traitement (la plupart avaient été sacrifiés, sauf les rats de 59 et de 271 jours, morts spontanément). En général, ils avaient moins souffert de l'intoxication que ceux du premier lot; le dernier animal de 293 jours, dont le poids initial était de 312 g, pesait 345 g au sacrifice. Chez les cinq premiers, autopsiés avant sept mois de traitement, il existait (comme chez les témoins) une forte exagération des dépôts de graisse. A l'examen macroscopique, tous les foies avaient un aspect et un poids sensiblement normaux. Histologiquement ils contenaient de la stéatose d'éléments disséminés, plutôt modérée et comparable à celle des rats du premier lot. On n'y trouvait aucune prolifération des canaux biliaires, aucune tendance à la cirrhose, aucune tumeur. Enfin, il n'existait pas de signe d'hémochromatose : pas d'hyperplasie des cellules de Kupffer, ni de surcharge en pigment ferrugineux, ni foyer d'érythroblastes. Cela permet d'admettre que l'hémolyse toxique avait été empêchée par l'administration d'ACTH. Le poids des surrénales était normal; leurs lésions histologiques légères consistaient surtout dans l'augmentation des dépôts de chromolipoïdes, entraînant la dégénérescence de cellules dans la réticulée et la zone interne de la fasciculée, et devenant très marquée à partir du 8e mois. Comme chez les

témoins, des lésions des tubes séminaux, aboutissant à la stérilisation, s'installent progressivement; elles avaient même débuté plus précocement chez les animaux ayant reçu de l'ACTH, la disparition de tous les éléments de la lignée spermatogénique ayant été acquise à partir de 223 jours, au lieu de 332 chez les rats du premier lot.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) A. LACASSAGNE et L. HURST, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2474.

(2) M. A. O'NEAL, C. R. ROBERTSON et A. C. GRIFFIN, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 1, 1954, p. 36.

(3) B. G. DODGE, M. A. O'NEAL, J. P. CHANG et A. C. GRIFFIN, *J. nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 817.

(4) J. MYREN, *Acta path. micr. Scand.*, 48, 1960, p. 205.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE ANNUELLE DES PRIX DU LUNDI 14 DÉCEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

M. le Chancelier de l'Institut de France et le Bureau de l'Académie des Sciences accueillent M. Gaston Palewski, Ministre d'État chargé de la Recherche scientifique, des questions atomiques et spatiales.

M. **Georges Poivilliers** prononce l'allocution suivante :

Monsieur le Ministre,

Messieurs,

En ouvrant la séance annuelle des prix décernés par notre Académie, il convient d'honorer la mémoire de nos Confrères disparus au cours de l'année qui s'achève. Nos pertes sont lourdes et cruelles :

Deux membres titulaires, **Louis Fage** et **Raoul Combes**, tous les deux assidus à nos séances hebdomadaires auxquelles ils participaient activement.

Deux associés étrangers, de grand renom, **Ernst Gäumann** et **Alfred Blalock.**

Trois correspondants, dont deux Italiens, **Gino Cassinis** et **Umberto d'Ancona** et **Paul Remlinger**, notre compatriote.

Né à Limoges en 1883, **Louis Fage** est décédé à Dijon le 22 mai dernier. Élu en 1942, dans la section de Zoologie, il avait présidé l'Académie en 1955 et était membre de sa Commission administrative.

De vieille souche limousine, le hasard de relations familiales l'orienta vers les sciences naturelles. C'est au laboratoire du Muséum, à Saint-Vast-la-Hougue, qu'il prit contact pour la première fois avec la faune marine à laquelle il allait consacrer sa vie entière. Le grade de docteur ès sciences naturelles sanctionna, en 1906, une brillante thèse. La même année,

il était nommé naturaliste des pêches maritimes et attaché au laboratoire de Banyuls. Il y demeura 14 années au cours desquelles il réunit un important bagage d'observations sur la détermination de l'âge des poissons, leur maturité sexuelle, la ponte et le développement des œufs et des formes larvaires. Il fut alors appelé au Muséum d'Histoire naturelle comme sous-directeur du Laboratoire de Zoologie. Quatorze ans plus tard, il en occupait la chaire qu'il conserva jusqu'en 1953.

Il eut l'idée heureuse d'appliquer le principe de la pêche au « lamparo » à la récolte du plankton en utilisant une lanterne flottante, ce qui fournit une étonnante moisson de faits nouveaux sur les essaimages nocturnes, le comportement sexuel, les danses nuptiales, l'existence de rythmes lunaires concernant beaucoup d'organismes locaux dits sédentaires : Annélides et Crustacés.

Son inlassable activité s'étendit également à l'étude de groupes zoologiques terrestres : Arachnides de l'Indochine, de Madagascar, de l'Angola.

Son expérience et son autorité en matière de biologie marine et d'écologie, l'avaient désigné pour de nombreuses fonctions : Directeur du laboratoire d'océanographie biologique à l'École Pratique des Hautes Études, Professeur à l'Institut Océanographique où il conserva son laboratoire, jusqu'à ces derniers temps poursuivant ses travaux scientifiques avec une inlassable activité.

Zoologiste, mais biologiste avant tout, Louis Fage pensait que la description morphologique d'un animal devait être complétée par tout un ensemble de données comportant la connaissance de son milieu, de son développement, de ses métamorphoses, de ses éventuelles migrations et de ses affinités.

Il apportait dans l'exercice de ses fonctions une cordiale et souriante affabilité. La sûreté de ses jugements restait toujours empreinte de bienveillance et il possédait le rare talent, au cours de discussions, d'atténuer les oppositions et d'obtenir l'accord de thèses divergentes dans le seul souci de l'intérêt commun.

Avec **Raoul Combes**, c'est un botaniste qui s'est éteint brusquement le 27 février dernier, à l'âge de 81 ans. Il était né à Clermont-de-l'Oise. Tout jeune il rêva d'entrer au laboratoire de pharmacie de l'Hôpital psychiatrique, dans les services administratifs auquel son père était attaché aux services administratifs. Pour y parvenir plus vite, brûlant

l'étape du baccalauréat, il prépare directement sa pharmacie. Entré au laboratoire de pharmacie de la Faculté de Médecine de Paris avant d'avoir terminé ses études, il s'y fait remarquer par d'importants travaux. Jugeant ses connaissances botaniques insuffisantes, il va suivre à la Sorbonne les cours de Gaston Bonnier et de Molliard. Séduits par son ardeur et son intelligence, ses maîtres obtiennent la dispense nécessaire pour qu'il puisse passer sa licence sans baccalauréat. Il a 25 ans; deux ans plus tard, il soutient sa thèse de doctorat qui lui vaut la médaille d'or de l'Académie nationale d'Agriculture. Il poursuit ses recherches au laboratoire de botanique comme préparateur de Bonnier, dont il épouse la fille.

Professeur de botanique à l'Institut national d'Agronomie coloniale, à l'École nationale d'Agriculture, puis attaché à la Chaire de Physiologie végétale de la Sorbonne, il y est successivement préparateur, chef de travaux, maître de conférences et en devient, à 54 ans, professeur titulaire. Nommé en 1944 directeur de l'Office de la Recherche scientifique coloniale, il établit peu à peu à travers nos territoires d'outre-mer, un réseau de stations d'études alimenté par des chercheurs dont il poursuit activement le recrutement.

Son œuvre scientifique comporte de remarquables recherches sur le mode de formation de la coloration des fleurs, et l'action du milieu sur la physiologie des plantes. Il a étudié l'influence du climat alpin sur la dimension des plantes et, expérimentalement, l'action du milieu aquatique sur la modification de leur métabolisme. On lui doit l'explication du jaunissement automnal des feuilles, et celle de nombreux autres phénomènes.

Sa vie force notre admiration; son ardeur au travail l'a porté beaucoup plus loin que ne l'avait rêvé le jeune homme de Clermont-de-l'Oise.

Avec **Ernst Gäumann**, c'est encore un botaniste qui nous a quittés. De nationalité suisse, né près de Berne en 1893, il est décédé à Zurich à la fin de 1963. Mycologue de renommée universelle, Correspondant depuis 1948, il avait été élu Associé étranger en 1955. Sa thèse de doctorat en philosophie, soutenue à Berne en 1917 sur les diverses formes du mildiou des Crucifères, le montre déjà orienté vers l'étude des champignons inférieurs. Après avoir complété ses études à l'Université d'Upsal, il entreprend un vaste périple aux États-Unis, aux Philippines et en Cochinchine. En 1919, il est nommé directeur de la Station de Pathologie végétale de Buitenzorg et séjourne trois années dans cette magnifique station

de Java. Il publie diverses notes de mycologie pure et de phytopathologie, en particulier sur la maladie du bananier. De retour en Suisse, il est nommé botaniste à la station d'essais agricoles d'Oerlikon, puis c'est la poursuite de sa vie universitaire comme professeur au Polytechnicum de Zurich et directeur de l'Institut de Botanique spéciale.

Privat Docent en 1925, il publia en 1926 un traité *Vergleichende Morphologie de Pilze* sur les champignons qui a rendu d'énormes services aux cryptogamistes du monde entier; puis, avec Bernard Fisher, une biologie des champignons parasites des plantes et en 1951, à Bâle, un autre ouvrage fondamental illustré rappelant ses multiples observations sur l'infestation des végétaux.

Il étudia aussi les substances antibiotiques tirées des champignons phytopathogènes et démontra l'origine chimique des maladies du flétrissement des plantes.

Président de la Commission d'études de la Flore cryptogamique suisse, il a témoigné dans cette tâche d'une très grande activité.

Son œuvre scientifique formée de monographies précises et compactes est d'une rare diversité. Elle comporte une somme de travaux remarquables sur la physiologie de l'infection et de l'infestation, sur les antibiotiques, ainsi que de nombreuses publications de Pathologie, Morphologie, Microbiologie, Biochimie et Enzymologie.

Alfred Blalock, décédé à Baltimore le 5 septembre 1964, à l'âge de 65 ans, avait été élu Associé étranger de l'Académie des Sciences en 1955.

Chirurgien de carrière, il a consacré sa vie à l'étude du système cardiovasculaire, ce qui l'a conduit à inaugurer la chirurgie du cœur. Technicien très habile, possédant une instruction étendue, il était doué de facultés exceptionnelles d'observation et de réflexion. Cet ensemble de qualités a donné à ses travaux une remarquable unité.

C'est à l'Université Vanderbilt, puis à Baltimore au Johns Hopkins Hospital, dont il a dirigé, à partir de 1941, le Service chirurgical et le laboratoire de recherches, qu'il a fait la plus grande partie de ses travaux.

Dès le début de sa carrière, il fut attiré par la recherche expérimentale sur l'animal et, pendant 15 années, il publia nombre d'articles et de livres sur la physiologie normale et pathologique de l'appareil cardiovasculaire. A partir de 1941, il travaille avec Miss Helen Taussig, chef du Service de Pédiatrie du Johns Hopkins Hospital — il étudie avec elle la pathologie des malformations congénitales du cœur, en particulier

la maladie bleue. En 1944, après une étude très complète et une expérimentation rigoureuse poursuivie pendant plus de deux années, Alfred Blalock opère le premier enfant bleu et en 1945, avec Helen Taussig, il publie les six premiers cas opérés et guéris de maladie bleue.

L'opération de Blalock fit rapidement le tour du monde, sauvant de nombreux enfants, inaugurant en outre, fait capital, la chirurgie du cœur. En effet, les travaux expérimentaux et les résultats opératoires de Blalock ont appris que le cœur, organe jusqu'alors réputé intangible, est parfaitement résistant à l'agression opératoire à condition de respecter les règles de sa vie physiologique bien étudiée par Blalock dans ses travaux expérimentaux.

Jusqu'à sa mort, Blalock a poursuivi son activité scientifique publiant de nombreux travaux sur la chirurgie du cœur en collaboration avec ses élèves dont beaucoup sont devenus des chercheurs et des chirurgiens éminents.

La renommée de Blalock, les honneurs qui lui furent rendus, l'ont conduit à de nombreuses missions scientifiques. En 1947 il vint à Paris à l'hôpital Broussais pour exposer ses idées et montrer ses techniques, inaugurant ainsi en France la chirurgie du cœur.

Il est un exemple de savant entraîné à la recherche expérimentale, demeuré cependant un médecin soucieux de guérir en évitant les dangers qu'on pouvait redouter dans cette branche de la chirurgie jusqu'alors inconnue. Il semblait oublier son immense effort expérimental pour ne s'occuper que du malade à soulager, à soutenir et à guérir.

Alfred Blalock a inventé la chirurgie du cœur, magnifique domaine qui s'étend tous les jours. Il en a fixé les principes et les règles physiologiques essentiels, à l'aide de longs travaux expérimentaux. Il a réalisé la première opération humaine parce qu'il était médecin soucieux de guérir. Ces deux aspects de son œuvre sont un exemple à méditer.

Gino Cassinis, né à Milan le 27 janvier 1885, appartenait à notre Académie depuis 1955. Correspondant pour les divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie, il est décédé à Rome, le 13 janvier 1964, emporté en deux jours, d'une crise qui le frappa à l'issue d'une séance de l'Académie des « Lincei », dont il était président depuis trois ans.

Géodésien, théoricien et praticien de la gravimétrie, son nom est lié à la formule internationale dite « de la pesanteur normale » et à ses tables d'applications qui restent les « tables de Cassinis ». Il était depuis 1940 président de la Commission géodésique italienne, et avait été appelé de 1957 à 1960 à présider l'Association internationale de Géodésie.

On lui doit des études et des leçons sur les calculs numériques, condensées dans un traité qui fait autorité.

Président de la Commission italienne de Métrologie, membre du Comité international des Poids et Mesures comme représentant de l'Italie, il en fut le secrétaire de 1952 à 1963. Il fournit une importante contribution à l'élaboration d'un système d'unités de mesures qui fut internationalement adopté.

Il avait compris très tôt l'importance de l'exploitation photogrammétrique des vues aériennes du terrain pour le levé des cartes et s'était attaché à son développement dans son pays. Président de la Société italienne de Photogrammétrie, il avait été appelé de 1934 à 1938 à la tête de la Société internationale de Photogrammétrie.

Professeur à l'École Polytechnique de Milan depuis 1932, il en avait pris la direction en 1944 et la conserva jusqu'en 1960.

En plus de ses innombrables activités scientifiques, Gino Cassinis s'intéressait à la gestion des affaires publiques, en particulier à celles qui concernaient sa ville natale. Il avait été élu en 1961 maire de Milan, après avoir occupé dix ans les fonctions d'adjoint.

C'était un homme affable, au jugement clair, un ami sûr très attaché à son pays et au nôtre.

C'est encore un correspondant Italien, dont nous avons à déplorer la disparition. M. **Umberto d'Ancona**, élu en 1956 Correspondant pour notre section de Zoologie, est décédé à Marina Romea (Ravenne), le 24 août 1964.

Les travaux de M. Umberto d'Ancona, professeur à la Faculté des Sciences de Padoue, ont porté sur les Poissons et les Crustacés. Mais c'est aux problèmes généraux de la Biologie : sexualité, croissance, variation morphologique qu'il s'est surtout intéressé.

Ses expériences sur les Téléostéens lui ont permis de conclure que chaque groupe zoologique, chaque espèce, chaque race, présente des caractéristiques propres et qu'une relation étroite existe entre la précocité de la maturité sexuelle, la taille maximale et la durée de la vie.

Au cours d'un Congrès international consacré aux facteurs écologiques et génétiques de la spéciation, M. d'Ancona a évoqué ses recherches sur la variation des caractères morphologiques des Crustacés, recherches qui l'ont conduit à l'étude de la formation des espèces à partir des combinaisons variées de caractères génotypiques.

Umberto d'Ancona était le gendre de notre ancien confrère, l'éminent mathématicien Vito Volterra. Nous devons à leur collaboration d'intéressantes applications des mathématiques à la biologie : loi du cycle périodique, loi de la conservation des moyennes, loi de la variation des moyennes.

Paul Remlinger, élu en 1944 Correspondant pour la section de Médecine et Chirurgie, ancien directeur-fondateur de l'Institut Pasteur de Tanger, est mort dans cette ville, le 9 mars 1964.

Né le 29 décembre 1871 à Bertrange (Moselle), il avait reçu sa formation médicale à l'École du Val-de-Grâce où il se préparait à la médecine militaire. C'est là que se manifesta son intérêt pour la bactériologie. Il y fut préparateur du laboratoire de bactériologie. En 1896 il fut appelé à la direction du laboratoire de bactériologie de Tunis. En 1900 il fut détaché à Constantinople, où il cumula jusqu'en 1911 les fonctions de directeur de l'Institut Antirabique et de directeur de l'Institut impérial de Bactériologie.

Après un bref retour aux laboratoires métropolitains, il fut détaché à Tanger pour y créer l'Institut Pasteur. Il revint en France au moment de la guerre de 1914, tout d'abord sur le front comme médecin capitaine, puis à la Direction du laboratoire central de l'Armée. La guerre finie, il reprit la direction de l'Institut Pasteur de Tanger jusqu'à sa retraite qu'il prit sur place en 1956, ne pouvant se résoudre à abandonner un pays auquel il était profondément attaché.

Son nom restera illustré par la démonstration de la filtrabilité du virus rabique qu'il publia en 1903. C'est à ce virus qu'il a consacré la plus grande partie de ses travaux, montrant qu'il pouvait traverser le placenta et atteindre l'embryon. Ardent propagandiste du vaccin phéniqué, mis au point par l'Italien Fermi, notre Correspondant a contribué à en faire le vaccin antirabique le plus employé dans le monde.

Travailleur acharné, esprit original et entier, Paul Remlinger, a été avant tout un expérimentateur sur l'animal. La simplicité des techniques

et la rigueur de l'observation étaient pour lui les conditions primordiales d'une bonne expérimentation.

La réputation que lui avaient value ses travaux, l'avait fait élire Correspondant de l'Académie de Médecine en 1932, puis Membre non résidant en 1947.

Les conditions dans lesquelles s'est déroulée sa carrière ont fait qu'il a eu peu d'élèves et qu'il a pratiquement vécu et travaillé en solitaire menant la vie d'un sage et d'un ascète.

MESSIEURS,

Lorsqu'on examine les *Comptes rendus* de notre Académie, on ne peut manquer d'être frappé par la croissance des travaux qu'ils relatent, croissance qui s'accélère au fur et à mesure que l'ensemble de nos connaissances augmente, prenant ainsi une allure exponentielle.

Dans presque tous les domaines, les investigations qui y sont relatées ont ce même caractère d'essayer de pénétrer plus profondément dans la connaissance des lois qui régissent le monde matériel ou le monde vivant qui nous entoure; d'essayer de comprendre les phénomènes que nous constatons et d'en créer d'autres avec, comme directive, consciente ou inconsciente, l'amélioration des conditions de notre vie humaine.

Le compartimentage des recherches relatées est imposé par l'étendue de celles-ci, mais il n'en demeure pas moins qu'il y a interconnexion profonde entre toutes les disciplines et que les connaissances nouvelles acquises dans un domaine sont presque immédiatement utilisées dans d'autres en apparence souvent fort éloignés.

C'est un lieu commun de dire qu'il est impossible à une seule personne de tout savoir. La spécialisation s'impose, en particulier, dans la recherche; mais le chercheur, plus que tout autre, doit se tenir au courant des progrès extérieurs. Spécialisation ne doit pas vouloir dire travail en vase clos, le chercheur ne doit pas suivre avec des œillères le chemin dans lequel il est engagé.

L'examen de nos *Comptes rendus*, qui concrétisent l'évolution de la science, montre que nous sommes plongés dans un Univers physique qui, de l'infiniment grand à l'infiniment petit, est le siège de phénomènes périodiques. Périodique la succession des jours et des années, base de notre système de mesure des temps; périodiques les phénomènes caractéristiques des atomes des corps. La seconde indiquée par nos montres est un

peu plus de 41 millions et demi de fois plus faible que la période sidérale qui permet à nos astronomes de la définir, et elle est 9 milliards, 192 millions, 631 000 770 fois plus grande que la période de l'atome de césium 133 qui vient d'être admis comme étalon de mesure des intervalles de temps. Phénomènes périodiques dont les fréquences peuvent se chiffrer en années ou en fractions de milliards de milliardièmes de seconde (rayons γ).

On reste confondu lorsqu'on pense qu'une infime partie seulement est perceptible directement par nos sens, celle qui correspond aux vibrations sonores et à la lumière, et que les autres ont été décelées ou créées par l'esprit humain qui est arrivé à s'en rendre maître et à les exploiter.

Et cependant, malgré tous ces progrès parfois vertigineux, que de choses nous échappent encore, que de « pourquoi » restent sans réponse ? que de mystères restent à éclaircir, sur lesquels inlassablement se penchent les chercheurs, qu'ils opèrent dans le domaine des sciences dites fondamentales ou dans celui des sciences appliquées, pour tous, l'idéal est le même : trouver la solution du problème qui leur a été posé, ou qu'ils se sont posé eux-mêmes. Idéal qui domine tous les instants de leur vie, qui les obsède en permanence sans souci de l'heure ou du lieu où ils se trouvent, mais qui porte en lui-même sa récompense sous la forme des joies qu'il procure.

Joie de se sentir compris par ses maîtres lorsqu'on leur expose ses idées, qu'on apprend qu'ils les jugent nouvelles, qu'ils vous encouragent à les poursuivre en mettant par exemple, à votre disposition, les ressources d'un laboratoire.

Joie particulièrement vive parce qu'elle est neuve, plus vive peut-être que celles qui suivent, lorsque les résultats confirment qu'on avait raison et que cette confirmation sera peut-être concrétisée par l'acceptation de Notes insérées aux *Comptes rendus*, puis par les prix que notre Académie décerne, comme c'est le cas aujourd'hui en cette séance solennelle, ou par d'autres récompenses qui peuvent venir s'y ajouter ultérieurement.

Ces joies profondes qui naissent de la création ou de la découverte de faits nouveaux, sont certes parmi les plus pures que puissent ressentir un être humain; et nous les avons tous ici ressenties mes chers confrères, et vous aussi Messieurs les lauréats.

Dans le domaine des sciences fondamentales si un trait peut être tiré lorsque, par exemple, la démonstration d'un théorème s'est révélée exacte ou lorsque l'expérience s'est trouvée confirmée, il n'en est pas de même

dans celui des sciences appliquées et techniques, car en plus du problème des investissements, qu'on rencontre dans toutes les sciences expérimentales, il en existe un autre d'une importance capitale, celui de la rentabilité de la solution trouvée.

Et lorsque les crédits ont été obtenus pour l'étude d'un appareil, la réalisation du prototype, il faut le mettre au point. Cela peut demander des mois et des années. Puis en le perfectionnant il faut passer à la série, dont l'exploitation ne peut être rentable que si elle est effectuée par un personnel convenablement instruit.

Cette période qui suit l'invention, avec un retard d'un nombre parfois important d'années, est une période ingrate, car les progrès y sont peu spectaculaires; mais la légitime fierté qu'on tire du succès final, compense une longue série d'efforts.

Toutes ces joies inhérentes à la recherche, je les ai ressenties au cours de ma vie, depuis l'époque où, jeune élève à l'École Centrale, encouragé par le Service Géographique de l'Armée, je déposais, en janvier 1920, mon premier brevet d'appareil de restitution permettant le tracé continu de la planimétrie et du nivellement du terrain à partir d'un couple de photographies aériennes prises dans des conditions quelconques et inconnues. Appareil qui n'aurait jamais vu le jour sans l'aide puissante de ce Service.

Aujourd'hui, son successeur, l'Institut Géographique national, possède l'un des plus importants, sinon le plus important service photogrammétrique de haute précision du Monde entier, avec ses 125 appareils de restitution dérivant de ce premier brevet, appareils servis par un personnel spécialisé dont l'effectif s'élève à près de 500 personnes comprenant une cinquantaine d'ingénieurs. Ces appareils sont alimentés en photographies par un groupe de vingt avions bi et quadri-moteurs, à très grand rayon d'action, susceptibles de voler à des altitudes supérieures à 10 000 m, en emportant des chambres photographiques spécialement conçues pour la prise de vues photogrammétriques.

Dans ces appareils de restitution appelés « stéréotopographes », les opérateurs calquent en quelque sorte une image stéréoscopique et tracent la carte comme si l'opérateur se déplaçait sur le terrain à une vitesse de 200 à 300 km/h pour les levés de la nouvelle carte de France à l'échelle du 1/20 000 et cela avec une précision planimétrique de l'ordre de l'épaisseur du trait de crayon et une précision altimétrique de 80 cm à 1 m au-dessus du niveau de la mer.

Cette grande œuvre qu'est la couverture générale de la France par une carte de très haute précision levée à l'échelle du 1/20 000 et éditée en couleurs au début à cette même échelle, récemment abandonnée pour sa réduction photographique au 1/25 000, est actuellement au deux tiers terminée.

La Photogrammétrie est susceptible de nombreuses autres applications, de toutes celles qui se rapportent à l'étude des formes d'un objet, qu'il s'agisse de la cornée de l'œil pour la réalisation des verres de contact ou du contrôle de l'exactitude de la fabrication des pales d'hélices ou de turbines.

Elle a permis de démontrer qu'une radiographie n'est pas assimilable à une photographie. Je me souviens de la comparaison de deux restitutions stéréoscopiques, l'une correspondant à un couple de photographies de la cavité d'un bassin humain, l'autre de deux radiographies du même bassin prises dans les mêmes conditions. La restitution en courbes de niveau de la face interne des ailes hyliaques montrait une surface concave, comme il fallait s'y attendre pour les photographies, mais la forme déduite de radiographies était convexe.

Ces appareils de restitution, grâce à une technique appropriée, sont utilisés pour l'étude des monuments.

L'une des premières applications en France remonte à 1942. Le service des Monuments historiques avait pris conscience que, si pour une cause quelconque facile à imaginer, l'un de ces monuments était détruit, il serait impossible, faute de documents suffisamment précis, de le reconstruire. C'est ainsi que des expériences furent tentées à la Sainte-Chapelle. Parmi les problèmes qui étaient posés, il y avait la forme des arcs d'ogive, les déformations des voûtes, leur épaisseur, le rattachement du levé intérieur au levé extérieur, comportant l'épaisseur des murs et des contreforts, l'étude détaillée de la rosace.

On s'attendait à déceler une poussée latérale des voûtes, celle-ci se montra très faible, de l'ordre de 1 cm pour 10 m, mais, par contre, il fut décelé photogrammétriquement une inclinaison longitudinale de 0,5 cm/m, qui fut contrôlée sur place par des moyens topographiques sur toutes les colonnes. La même inclinaison, ignorée jusqu'alors, fut decelée sur le mur de facade; mais, fait curieux, ces levés photogrammétriques montrèrent que la rosace qui a une dizaine de mètres de diamètre, est verticale à une faible fraction de centimètre près. Quelle en est la raison ? La Sainte-Chapelle date du XIIIe siècle. Elle a été construite en une trentaine d'années. C'est un bâtiment dont les piliers inférieurs sont reliés entre eux à la façon des couples d'un navire; il semble donc que peu après sa construction

elle a basculé dans son ensemble, la partie la plus haute étant située, suivant les lois de la Mécanique des sols du côté du terrain le plus tassé, c'est-à-dire du côté du boulevard du Palais, lieu de passage depuis des siècle. Quant à la verticale de la rosace, elle s'explique par le fait qu'elle est du xve siècle. La rosace primitive s'est-elle cassée ou a-t-elle été détruite volontairement pour être remplacée par une autre du type gothique flamboyant, plus à la mode de l'époque ?

La restitution de cette rosace diffère considérablement du tracé théorique établi par Violet-le-Duc dans son dictionnaire d'architecture. Elle montre d'importantes dissymétries. Divisée en six secteurs par trois diamètres, dont l'un est horizontal, les quatre adjacents à ce diamètre sont égaux, les deux autres, qui ont la pointe en bas et la pointe en haut, sont égaux entre eux mais ont, à leur base, une vingtaine de centimètres de plus que les quatre autres. Dissymétrie peut-être voulue pour corriger un effet d'optique et donner aux six secteurs une apparence d'égalité.

La photogrammétrie a encore été employée par l'Institut Géographique national à la demande des Monuments historiques en 1962 pour étudier les déformations de l'église Saint-Laurent au Puy-en-Velay, et le système de consolidation à adopter.

Il serait souhaitable de constituer pour l'ensemble de nos monuments historiques, des archives photogrammétriques, c'est-à-dire des photographies prises dans des conditions qui permettent ultérieurement leur restitution. Cela ne serait pas très onéreux, car la restitution de beaucoup la plus chère, pourrait n'être effectuée qu'en cas de besoin.

Dans le cadre de la participation française à la campagne internationale de l'UNESCO, pour la sauvegarde des monuments de Nubie, cinq missions de l'Institut Géographique national ont été envoyées en Égypte. J'ai participé à la première, fin décembre 1955, début janvier 1956, avec l'Inspecteur général Janicot et l'Ingénieur Jean Hurault, qui avaient collaboré avec moi, aux travaux effectués à la Sainte-Chapelle. Ce ne fut qu'une mission d'études préparant les autres, mais les résultats pratiques furent cependant tangibles.

Ils montrèrent, en particulier, la possibilité de reproduire avec une précision insoupçonnée les bas-reliefs et les sculptures en conservant, dans son intégralité, leur cachet artistique. Reproductions partant de sections virtuelles par des plans parallèles équidistants, tracées à la façon des courbes de niveau, équidistance de 2 mm pour la frise des prisonniers, équidistance de 5 cm pour l'une des 8 colosses à l'effigie de Ramsès II

de la salle Hypostyle. Sur l'effigie de ce dernier, on constate le déplacement en hauteur des lobes de l'oreille, par rapport à la ligne des yeux, destiné à compenser l'effet déformant de perspective résultant d'une observation par le bas.

Messieurs, je pourrais m'étendre encore longuement sur cette stéréophotogrammétrie qui m'est d'autant plus chère qu'elle m'a valu d'être appelé à siéger parmi vous et d'occuper aujourd'hui cette place si hautement honorifique.

PRIX ET SUBVENTIONS ATTRIBUÉS EN 1964.

MATHÉMATIQUES.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, J. Leray, M. Fréchet, R. Brard, P. Lévy.

PRIX CARRIÈRE (900 F). — Le prix est décerné à M. **Jean-Pierre Kahane**, professeur à la Sorbonne, pour ses travaux d'analyse mathématique. *Rapporteur :* M. J. Leray.

MÉCANIQUE.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, P. Montel, H. Beghin, M. Roy, R. Garnier, J. Leray, A. Lichnerowicz.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Ferrandon**, examinateur à l'École polytechnique, pour ses travaux de mécanique des solides déformables et des milieux perméables. *Rapporteur :* M. M. Roy.

PRIX HENRI DE PARVILLE (2.000 F). — Le prix est décerné à Mme **Gustave Choquet**, née **Yvonne Bruhat**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de mécanique relativiste. *Rapporteur :* M. J. Leray.

ASTRONOMIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Julia, G. Fayet, P. Montel, A. Danjon, A. Couder, P. Tardi, J. Coulomb, A. Lallemand.

PRIX JULES-CÉSAR JANSSEN. — La médaille est attribuée à M. **Jean-François Denisse**, directeur de l'Observatoire de Paris, pour ses travaux de radioastronomie. *Rapporteur :* M. A. Lallemand.

PRIX LA CAILLE (800 F). — Le prix est décerné à M. **Pierre Charvin**, attaché de recherches à l'Observatoire de Meudon, pour ses travaux d'observation de longue haleine sur la Couronne solaire. *Rapporteur :* M. A. Lallemand.

PRIX DESLANDRES (2.500 F). — Le prix est décerné à M. **Raymond Michard**, astronome-adjoint à l'Observatoire de Meudon, pour ses travaux de spectroscopie solaire. *Rapporteur :* M. A. Lallemand.

GÉOGRAPHIE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Poivilliers, H. Humbert, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, J. Coulomb, A. Gougenheim.

PRIX BINOUX (1.950 F). — Le prix est décerné à M. **Jean-Jacques Levallois**, inspecteur général géographe à l'Institut géographique national, pour l'ensemble de ses travaux concernant la Géodésie et, plus particulièrement, l'emploi géodésique des satellites artificiels. *Rapporteur :* M. P. Tardi.

FONDATION BOURCART (1.000 F). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **Jacques Poutiers**, licencié ès sciences, pour sa thèse sur le paléomagnétisme des sédiments marins. *Rapporteur :* M. A. Gougenheim.

NAVIGATION.

Commissaires : MM. H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, É.-G. Barrillon, H. Beghin, G. Darrieus, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray, L. Escande, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim, A. Lichnerowicz.

PRIX PLUMEY. — Le prix est partagé ainsi qu'il suit :

— M. **Serge Bindel**, ingénieur en chef du Génie maritime, recevra 2.600 F pour ses recherches expérimentales sur les paramètres réglant l'apparition des phénomènes de cavitation. *Rapporteur :* M. R. Brard ;

— M. **Marc Eyriès**, ingénieur hydrographe en chef, recevra 2.000 F pour ses travaux théoriques dans le domaine de l'hydrodynamique des Océans et, en particulier, sa contribution à la théorie des ondes de berge et celles de plateau. *Rapporteur :* M. A. Gougenheim.

PHYSIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Wyart, J. Lecomte, J. Laval, J. Coulomb, A. Kastler.

PRIX LA CAZE (4.600 F). — Le prix est décerné à M. **Serge Nikitine**, professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg, pour ses travaux sur la physique des solides, principalement l'exciton. *Rapporteur :* M. J. Lecomte.

PRIX HUGUES (1.700 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Andréoletti**, ingénieur au Commissariat à l'énergie atomique, pour ses travaux sur la stabilité magnétodynamique des plasmas. *Rapporteur :* M. F. Perrin.

PRIX DU GÉNÉRAL FERRIÉ (900 F). — Le prix est décerné à M. **Owen Storey**, directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la propagation des ondes électromagnétiques de très basse fréquence. *Rapporteur :* M. J. Coulomb.

CHIMIE.

Commissaires : MM. M. Delépine, J. Duclaux, R. Courrier, P. Pascal, J. Tréfouël, Ch. Dufraisse, G. Chaudron, G. Champetier, L. Velluz, J. Roche.

PRIX MONTYON DES ARTS INSALUBRES (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Pierre Bussy**, ingénieur au Centre de l'énergie atomique de Cadarache, pour ses travaux sur le plutonium. *Rapporteur :* M. G. Chaudron.

FONDATION CAHOURS (800 F). — Un prix est décerné à M. **Étienne Baulieu**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur les dérivés métaboliques des hormones stéroïdes, sur leur séparation et l'étude de leur structure stéréochimique. *Rapporteur :* M. L. Velluz.

PRIX PAUL MARGUERITE DE LA CHARLONIE (4.800 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Rigaudy**, professeur à l'École supérieure de physique et de chimie industrielles, pour ses travaux sur la diazotation. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

MÉDAILLE BERTHELOT. — La médaille est attribuée à M. **Jean Rigaudy**, lauréat du prix Paul Marguerite de la Charlonie. *Rapporteur :* M. Ch. Dufraisse.

GÉOLOGIE.

Commissaires : MM. F. Grandjean, R. Courrier, P. Pruvost, R. Perrin, J. Piveteau, L. Moret, J. Wyart, C. Arambourg, J. Orcel, Th. Monod.

PRIX CUVIER (2.200 F). — Le prix est décerné à M. **Jean Roger**, chef du service de documentation du Bureau de recherches géologiques et minières, pour son *Lexique stratigraphique international*. *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

PRIX CARRIÈRE (900 F). — Le prix est décerné à M. **Raymond Kern**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour ses recherches concernant la cristallogenèse, la théorie et la formation des macles. *Rapporteur :* M. J. Wyart.

FONDATION PAUL FALLOT (800 F). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M. **Daniel Raymond**, licencié ès sciences, pour lui permettre d'achever sur le terrain, les recherches qu'il poursuit sur la structure du Massif des Corbières (Pyrénées-Orientales). *Rapporteur :* M. P. Pruvost.

PHYSIQUE DU GLOBE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, R. Courrier, G. Darrieus, P. Tardi, A. Léauté, J. Lecomte, J. Coulomb, A. Gougenheim.

FONDATION FERNAND HOLWECK (1.600 F). — Les arrérages de la fondation sont attribués à M[lle] **Suzanne Coron**, chargée de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux concernant la gravimétrie notamment dans le cadre du Bureau gravimétrique international. *Rapporteur :* M. P. Tardi.

BOTANIQUE.

Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, P.-P. Grassé, H. Humbert, R. Dujarric de La Rivière, L. Plantefol, R. Gautheret, Th. Monod.

PRIX DESMAZIÈRES (2.100 F). — Le prix est décerné à M[me] **Paul Jovet**, née **Suzanne Ast**, sous-directeur de laboratoire au Muséum national d'histoire naturelle, pour l'ensemble de ses travaux bryologiques et, particulièrement, pour ceux qui s'appliquent à la systématique et l'anatomie des Hépatiques des régions chaudes. *Rapporteur :* M. R. Heim.

PRIX FOULON (2.500 F). — Le prix est décerné à M. **Demetre Gregoire Constantinesco**, chef de service à l'Institut des recherches pharmaceutiques à Bucarest, pour l'ensemble de ses travaux de Cytologie végétale. *Rapporteur :* M. R. Souèges.

ZOOLOGIE.

Commissaires : MM. P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, Cl. Bressou, M. Fontaine, E. Fauré-Fremiet, E. Wolff, J. Millot.

PRIX SAVIGNY (1.700 F). — Le prix est décerné à M. **Maurice Durchon**, professeur à la Faculté des sciences de Lille, pour ses travaux sur l'endocrinologie des Invertébrés. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

PRIX FOULON (2.500 F). — Le prix est décerné à M. **Roger Saban**, sous-directeur de laboratoire au Muséum national d'histoire naturelle, pour son ouvrage intitulé : *Contribution à l'étude de l'os temporal des Primates*. *Rapporteur :* M. J. Millot.

ÉCONOMIE RURALE.

Commissaires : MM. R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, M. Lemoigne, R. Dujarric de La Rivière; R. Fabre, C. Bressou, M. Fontaine, R. Gautheret, A.-R. Prévot.

PRIX FOULON (2.500 F). — Le prix est décerné à M. **Jacques Pochon**, chef de service à l'Institut Pasteur, pour l'ensemble de ses travaux de microbiologie des sols. *Rapporteur :* M. A.-R. Prévot.

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Commissaires : MM. Ed. Sergent, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Lacassagne, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, F. de Gaudart d'Allaines, R. Debré, R. Turpin, H. Bénard, G. Cordier.

PRIX MONTYON (5.000 F). — Le prix est décerné à M. **Robert Merle d'Aubigné**, professeur à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de chirurgie, chirurgien de l'hôpital Cochin, pour ses travaux de chirurgie. *Rapporteur :* M. F. de Gaudart d'Allaines.

PRIX BRÉANT (3.600 F). — Un prix est décerné à M. **Pierre Mozziconacci**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux sur le streptocoque et la maladie de Bouillaud. *Rapporteur :* M. R. Debré.

PRIX BELLION (1.900 F). — Le prix est décerné à M. **André Eyquem**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour ses travaux sur les groupes sanguins. *Rapporteur :* M. R. Dujarric de La Rivière.

PRIX CHARLES BOUCHARD (2.100 F). — Le prix est décerné à M. **Jean-François Vieu**, assistant à l'Institut Pasteur, pour ses recherches concernant les bactéries du groupe Proteus. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

PRIX JEAN DAGNAN-BOUVERET (3.700 F). — Le prix est décerné à MM. **Maurice Bariéty**, professeur à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, et **Charles Coury**, professeur agrégé, médecin des hôpitaux, pour leur ouvrage intitulé : *Histoire de la médecine*. *Rapporteur :* M. L. Binet.

CANCER ET TUBERCULOSE.

Commissaires : MM. L. Binet, R. Courrier, A. Lacassagne, F. de Gaudart d'Allaines, R. Gautheret, R. Debré, R. Turpin, E. Wolff.

PRIX ROBERGE (2.600 F). — Le prix est décerné à M[lle] **Nine Choucroun**, directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur les antigènes extraits du bacille de Koch et l'immunisation vis-à-vis de la tuberculose. *Rapporteur :* M. L. Binet.

FONDATION ROY-VAUCOULOUX (2.900 F). — Un prix est décerné à M. **François Zajdela**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour son œuvre concernant la cancérologie expérimentale et spécialement la cancérologie chimique. *Rapporteur :* M. A. Lacassagne.

PRIX HENRIETTE RÉGNIER (1.000 F). — Le prix est décerné à MM. **Georges Marchal**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, et **Gérard Duhamel**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour leur ouvrage intitulé : *Atlas de Biopsies de la moelle osseuse*. *Rapporteur :* M. L. Binet.

PHYSIOLOGIE.

Commissaires : MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, R. Fabre, M. Fontaine, R. Gautheret, J. Roche.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Jean-Jacques Alloiteau**, directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la physiologie du corps jaune. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX MARTIN DAMOURETTE (1.500 F). — Le prix est décerné à M. **Robert Denamur**, *directeur* de laboratoire à l'Institut national de la recherche agronomique, pour ses recherches sur la physiologie de la lactation. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

PRIX FANNY EMDEN (1.600 F). — Le prix est décerné à M. **Louis Desliens**, vétérinaire, correspondant de l'Académie de médecine, pour ses travaux de physiologie. *Rapporteur :* M. L. Binet.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

Commissaires : MM. L. de Broglie, É.-G. Barrillon, R. Courrier, G. Darrieus, G. Poivilliers, H. Parodi, R. Perrin, R. Brard, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte.

PRIX TRÉMONT (2.150 F). — Le prix est décerné à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour couronner l'œuvre que cette Société poursuit pour aider les savants et les ingénieurs à atteindre des buts utiles et glorieux pour la France. *Rapporteur :* M. J. Lecomte.

PRIX KASTNER BOURSAULT (1.700 F). — Le prix est décerné à M. **Léon Gion**, directeur technique à la Compagnie générale d'électro-céramique, pour ses travaux sur les oxydes frittés et les isolateurs. *Rapporteur :* M. A. Léauté.

PRIX ALFRED DURAND-CLAYE (800 F). — Le prix est décerné à M. **Paul Chovin**, sous-directeur du laboratoire municipal de Paris et professeur à l'École nationale supérieure de l'aéronautique, pour ses travaux sur la pollution des atmosphères et les applications de la chromatographie en phase gazeuse à ce problème. *Rapporteur :* M. H. Moureu.

STATISTIQUE.

Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, R. Courrier, M. Fréchet, R. Brard.

PRIX MONTYON (2.800 F). — Le prix est décerné à M. **Marcel Schutzenberger**, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, pour ses travaux de statistique spécialement appliqués à la médecine. *Rapporteur :* M. M. Fréchet.

OUVRAGES DE SCIENCES.

Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier, P. Montel; L. Fage; J. Duclaux.

PRIX HENRI DE PARVILLE (1.850 F). — Le prix est décerné à M. **Louis Chauvois**, docteur en médecine, pour son ouvrage intitulé : *Histoire merveilleuse de Zénobe Gramme inventeur de la dynamo*. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX JEANBERNAT-DORIA (800 F). — Le prix est décerné à M. **Michel-Yves Bernard**, professeur au Conservatoire national des arts et métiers, pour son ouvrage intitulé : *Masers et Lasers*. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

PRIX GÉNÉRAUX.

PRIX FONDÉ PAR L'ÉTAT : GRAND PRIX DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES (20.000 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie; G. Julia, P. Montel, A. Denjoy, R. Garnier, M. Fréchet, P. Lévy; H. Villat, A. Caquot, H. Beghin, M. Roy, J. Leray, A. Lichnerowicz; C. Maurain, G. Fayet, A. Danjon, A. Couder, J. Coulomb, A. Lallemand; É.-G. Barrillon, G. Poivilliers, P. Tardi, R. Brard, J. Bourcart, A. Gougenheim; L. Leprince-Ringuet, F. Perrin, J.-J. Trillat, J. Lecomte, J. Laval, A. Kastler; C. Camichel, J. Duclaux, G. Darrieus, H. Parodi, G. Dupouy, P. Dassault, L. Néel, L. Escande, R. de Mallemann, A. Léauté, H. Milloux, J. Dufay, M. Ponte, Th. Monod.

Le prix est décerné à M. **Laurent Schwartz**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de ses travaux et en particulier pour sa théorie des distributions. *Rapporteur :* M. J. LERAY.

PRIX BORDIN (2.650 F). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, J. Leray, R. Brard.

Le prix est décerné à M. **Jean Delsarte**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour ses travaux d'analyse mathématique. *Rapporteur :* M. H. VILLAT.

PRIX LALLEMAND (3.000 F). — Commissaires : MM. L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé, F. de Gaudart d'Allaines, M. Fontaine, E. Wolff, A. Fessard, A. Policard.

Le prix est décerné à M. **Ladislav Tauc**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur la neurophysiologie des ganglions d'Invertébrés. *Rapporteur :* M. A. FESSARD.

PRIX GEGNER (3.400 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim.

Le prix est décerné à M. **Pascu Atanasiu**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur de Paris, pour ses travaux sur la rage. *Rapporteur :* M. P. LÉPINE.

PRIX VAILLANT (3.000 F). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, R. Brard.

Le prix est décerné à M. **Daniel Barbier**, astronome à l'Observatoire de Paris, pour sa découverte des arcs rouges intertropicaux. *Rapporteur :* M. J. COULOMB.

PRIX MAUJEAN (800 F). — Commissaires : MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, J. Lecomte, R. Debré, N....

Le prix est décerné à M. **Maurice Deparis**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux d'hygiène. *Rapporteur :* M. L. BINET.

PRIX PETIT D'ORMOY (7.300 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, L. Binet, R. Courrier, R. Heim, G. Chaudron, R. Fabre, M. Fontaine, J. Roche.

Le prix est décerné à M. **Paul Champagnat**, directeur de l'Institut de botanique de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, pour ses travaux sur les corrélations organiques dans la plante. *Rapporteur :* M. R. GAUTHERET.

PRIX JÉRÔME PONTI (2.500 F). — Commissaires : MM. C. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, R. Garnier, J. Leray, J. Lecomte.

Le prix est décerné à M. **Charles Bouhet**, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier, pour ses travaux d'optique cristalline principalement au moyen de l'effet Raman. *Rapporteur :* M. J. LECOMTE.

PRIX DU BARON DE JOEST (900 F). — Commissaires MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre, M. Fontaine, J. Roche.

Le prix est décerné à M. **Henri-Hubert Mollaret**, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur, pour ses travaux consacrés au Bacille de Malassez et Vignal et à celui de Yersin. *Rapporteur :* M. R. DUJARRIC DE LA RIVIÈRE.

PRIX JEAN-JACQUES BERGER (4.000 F). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, L. Fage, R. Courrier, R. Heim, R. Dujarric de La Rivière, R. Fabre.

Le prix est partagé entre :

M. **Julien Dumas**, chef de service honoraire à l'Institut Pasteur, pour ses travaux d'analyses relatives à la population et aux hôpitaux de Paris. *Rapporteur :* M. R. DUJARRIC DE LA RIVIÈRE;

M. **Daniel Florentin**, directeur honoraire du Laboratoire municipal de Paris, et ancien directeur du Service des poudres, pour son œuvre de sauvegarde vis-à-vis de la population parisienne durant les deux guerres. *Rapporteur :* M. H. MOUREU.

PRIX SAINTOUR (1.850 F). — Commissaires : MM. Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Garnier, R. Brard.

Le prix est décerné à M. **Pierre Lévêque**, chef de service au Département de physico-chimie appliquée au Centre d'études nucléaires de Saclay, pour ses travaux sur la chimie sous rayonnements. *Rapporteur :* M. J.-J. TRILLAT.

PRIX THORLET (2.500 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, R. Heim.

Le prix est décerné à M. **Pierre Gauja** et à M[me] née **Juliette Boué**, secrétaires-archivistes honoraires de l'Académie des sciences, en remercîment de leur longue collaboration au Secrétariat et aux Archives de l'Académie. *Rapporteurs :* MM. L. DE BROGLIE, R. COURRIER.

PRIX ALBERT 1[er] DE MONACO (20.000 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines, M. Fontaine, J. Bourcart, L. Velluz, H. Moureu, B. Halpern.

Le prix est décerné à M[me] **Alfred Fessard**, née **Denise Albe**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour l'ensemble de son œuvre de neurophysiologie. *Rapporteur :* M. R. COURRIER.

PRIX CHARLES DE SAULSES DE FREYCINET (6.700 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier, A. Caquot, R. Heim.

Le prix est décerné à MM. **Marc Klein**, professeur à la Faculté de médecine de Strasbourg, et **Gaston Mayer**, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux, pour leurs recherches communes d'endocrinologie. *Rapporteur :* M. R. COURRIER.

PRIX MILLET-RONSSIN. — Commissaires : MM. R. Courrier, P. Pruvost, J. Orcel, R. Souèges, R. Heim, L. Fage, E. Wolff.

Le prix porté exceptionnellement à 2.400 F est décerné à M[lle] **Simone Caillère**, sous-directeur de laboratoire au Muséum national d'histoire naturelle, MM. **Stéphane Hénin**, professeur à l'Institut national agronomique, et **Georges Millot**, doyen de la Faculté des sciences de Strasbourg, pour l'ensemble de leurs travaux sur la Minéralogie, la Géologie et la synthèse des argiles. *Rapporteur :* M. J. ORCEL.

PRIX DU GÉNÉRAL MUTEAU (1.200 F). — Commissaires : MM. G. Julia, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Darrieus, P. Dassault, P. Tardi.

Le prix est décerné à M. **Jean Debiesse**, directeur général du Centre d'études nucléaires de Saclay, pour sa contribution au développement des sciences nucléaires en France. *Rapporteur :* M. J.-J. TRILLAT.

PRIX LAURA MOUNIER DE SARIDAKIS (1.200 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers; L. de Broglie, R. Courrier; J.-J. Trillat, J. Lecomte; M. Delépine, J. Roche; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines.

Le prix est décerné à M. **Louis Chevillard**, directeur scientifique au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de physiologie et de pharmacodynamie. *Rapporteur :* M. L. BINET.

PRIX LAMB (12.300 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, R. Courrier, M. Roy, P. Dassault, F. Perrin, R. Brard.

Le prix est décerné à M. **Albert Malandain**, ingénieur en chef de 1[re] Classe de l'artillerie navale, pour l'invention d'un système d'arme dit « Malafon ». *Rapporteur :* M. R. BRARD.

PRIX PAUL GALLET (1.000 F). — Commissaires : MM. G. Julia, L. de Broglie, A. Caquot, P. Montel, É.-G. Barrillon, G. Darrieus, P. Dassault, P. Tardi.

Le prix est décerné à M. **Henri Desbruères**, président-directeur général de la Société nationale d'études et de construction de moteurs d'aviation, pour sa contribution au développement de l'aviation civile et militaire en France. *Rapporteur :* M. J.-J. TRILLAT.

PRIX EN HOMMAGE AUX SAVANTS FRANÇAIS ASSASSINÉS PAR LES ALLEMANDS EN 1940-1945 : RAYMOND CROLAND, PAUL REISS, FRED VLÈS, EUGÈNE WOLLMAN (1.500 F). — Commissaires : MM. M. Delépine, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, R. Heim, P.-P. Grassé, M. Fontaine, L. Plantefol.

Le prix est décerné à M. **Manfred Gabe**, directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux d'histochimie sur les polysaccharides chez les Invertébrés. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

PRIX DU DOCTEUR ET DE MADAME HENRI LABBÉ. — Commissaires : MM. L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, J. Tréfouël, P.-P. Grassé, M. Lemoigne, R. Fabre, P. Lépine.

Quatre prix de 1.250 F sont décernés :

Deux de diététique à :

— M. **Michel Conte**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux de diététique dans le domaine de la gastroentérologie. *Rapporteur :* M. L. Binet.

— M. **Jean Crosnier**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, pour ses travaux concernant les maladies du rein. *Rapporteur :* M. L. Binet.

Un d'enseignement ménager à M. **Norbert Got**, ingénieur agronome, pour ses ouvrages sur les qualités organoleptiques des vins. *Rapporteur :* M. P.-P. Grassé.

Un de chimie biologique à M. **Jacques Nunez**, maître de recherches au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux sur le cycle intrathyroïdien de l'iode et sur le métabolisme périphérique des hormones thyroïdiennes. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

PRIX LOUIS BONNEAU (3.000 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim.

Le prix est décerné à M. **Marian Jutisz**, directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique, pour ses travaux de biochimie. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX ANDRÉ POLICARD-LACASSAGNE (1.450 F). — Commissaires : MM. R. Courrier; J. Lecomte; J. Roche; R. Souèges; P.-P. Grassé; R. Fabre; L. Binet; J. Tréfouël; G. Dupouy.

Le prix est décerné à Mme **Claude Breton**, née **Janine Gorius**, assistante au Centre national de transfusion sanguine, pour ses recherches de microscopie électronique sur l'hémoglobinogenèse chez les Annélides. *Rapporteur :* M. J. Roche.

FONDATION CHARLES-LÉOPOLD MAYER (80.000 F). — Commissaires : MM. R. Courrier; M. Delépine, G. Champetier; R. Souèges, R. Heim; P.-P. Grassé, E. Fauré-Fremiet; R. Fabre, M. Fontaine; L. Binet, F. de Gaudart d'Allaines; J. Duclaux, P. Lépine.

Un prix est décerné à M. **André Lwoff**, professeur à la Sorbonne, chef de service à l'Institut Pasteur, pour ses travaux de protistologie, microbiologie et virologie. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX COGNACQ-JAY (SAMARITAINE) (150.000 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie, R. Courrier; L. Leprince-Ringuet, J. Leray, J.-J. Trillat, J. Lecomte, A. Kastler.

Le prix est décerné au **Groupe des Radio-astronomes de Nançay** qui ont conçu et mis en œuvre un interféromètre et un miroir à deux antennes ayant permis des observations dont la qualité est universellement reconnue. Il est partagé en trois parts :

50.000 F à M. **Jean-François Denisse**, directeur de l'Observatoire de Paris;

50.000 F à partager également entre MM. **Émile-Jacques Blum**, directeur de la Station de Nançay, astronome titulaire à l'Observatoire de Meudon, et **Jean-Louis Steinberg**, astronome-adjoint à l'Observatoire de Meudon;

50.000 F à partager également entre MM. **André Boischot**, **Émile Le Roux**, astronomes-adjoints à l'Observatoire de Meudon, **James Lequeux**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris, et **Marcel Parise**, ingénieur des arts et métiers. *Rapporteur :* M. L. Leprince-Ringuet.

PRIX DU CENTENAIRE DU CRÉDIT LYONNAIS (150.000 F). — Commissaires : MM. L. de Broglie, R. Courrier; G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin, A. Léauté, L. Velluz, M. Ponte; A. Caquot, J.-J. Trillat, A.-R. Prévot.

Le prix est décerné à l'équipe qui a conçu et dirigé la construction de l'avion appelé « Caravelle ». Il sera ainsi réparti :

M. **Pierre Satre**, directeur technique à Sud-Aviation recevra 70.000 F;

M. **Louis Giusta**, directeur général à Sud-Aviation recevra 30.000 F;

M. **Pierre Nadot**, ancien directeur des essais en vol et chef pilote d'essais à Sud-Est-Aviation recevra 30.000 F;

Les Héritiers d'**André Vautier**, directeur technique honoraire à Sud-Aviation, recevront 20.000 F. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat.

PRIX DE L'INSTITUT DÉCERNÉS SUR LA PROPOSITION DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PRIX D'AUMALE. — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim.

Le prix est décerné à feu **Jean Tremblot de La Croix**, en reconnaissance des grands services qu'il a rendus à la Bibliothèque de l'Institut de France dont il était le Conservateur en chef. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

PRIX DE Mme CLAUDE BERTHAULT (1.600 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim.

Le prix est décerné à M. **Jean Oudin**, ingénieur de l'École navale, auteur de techniques nouvelles de détection sous-marine. *Rapporteur :* M. A. Léauté.

FONDATION JAFFÉ (30.000 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier.

Un prix est décerné à M. **Alfred Jost**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux sur l'endocrinologie du fœtus. *Rapporteur :* M. R. Courrier.

FONDS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES.

FONDATION LOUTREUIL. — Conseillers : MM. G. Poivilliers; L. de Broglie, R. Courrier; P. Montel, R. Heim, J. Tréfouël.

Les subventions suivantes sont accordées :

5.000 F à M. **Louis Zizine**, sous-directeur à l'École pratique des hautes études au Collège de France, pour ses recherches sur les hormones sexuelles et thyroïdiennes;

5.000 F à l'**Association française de Séismologie expérimentale**, pour la poursuite de ses expériences sur la croûte terrestre;

4.500 F au **Muséum national d'histoire naturelle**, pour les Bibliothèques du Laboratoire de Phanérogamie et de la chaire de Préhistoire;

10.000 F à l'**Observatoire d'Abbadia**, pour l'amélioration de cet établissement;

4.200 F au **Comité d'organisation du IVe Symposium d'endocrinologie comparée**, à titre de contribution aux travaux de ce Symposium;

1.500 F à l'**École polytechnique**, pour sa Bibliothèque;

400 F à la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, pour sa Bibliothèque. *Rapporteur :* M. L. de Broglie.

FONDS DES LABORATOIRES. — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim.

Un prix de 6.000 F est décerné à M. **Jean Comandon**, chef de service hors cadre à l'Institut Pasteur de Garches, auteur d'applications du cinématographe à des études biologiques. *Rapporteur :* M. J. Tréfouël.

Quatre prix de 2.000 F sont décernés à :

M[lle] **Françoise Haguenau**, sous-directeur du laboratoire de médecine expérimentale du Collège de France, pour ses travaux de cancérologie. *Rapporteur :* M. R. Debré;

M. **Joseph Janin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon, pour ses travaux de spectroscopie. *Rapporteur :* M. J. Lecomte;

M. **Théodore Lender**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses recherches sur la régénération des Planaires d'eau douce. *Rapporteur :* M. E. Wolff;

M. **Marcel Raynaud**, directeur du Cours d'immunologie à l'Institut Pasteur de Paris, pour ses travaux biochimiques sur divers anaérobies. *Rapporteur :* M. A.-R. Prévot.

Deux prix de 1.500 F sont décernés à :

M. **Roger Schmitt**, chef du Groupe d'ionographie du Centre de recherches nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg, pour ses travaux sur l'enregistrement des traces des particules chargées dans les monocristaux de chlorure d'argent. *Rapporteur :* M. L. de Broglie;

M. **Gaston-Édouard Varlan**, maître de conférences à l'École du Génie rural, pour son ouvrage intitulé : *L'étanchéité dans la construction. Rapporteur :* M. A. Caquot.

Six prix de 1.000 F sont décernés à :

M. **Joseph Bolfa**, professeur à la Faculté des sciences de Nancy, pour ses travaux sur les propriétés et l'histoire magnétique des minéraux de roches. *Rapporteur :* M. J. Wyart;

M. **René Dupeyrat**, professeur à la Faculté des sciences de Reims, pour sa thèse *Sur l'Étude interférentielle des largeurs de raies Raman. Rapporteur :* M. J. Lecomte;

M. **Francis Forrat**, attaché au Centre de recherches de la Compagnie générale d'électricité de Marcoussis, pour ses travaux sur les cristaux ferromagnétiques, antiferrimagnétiques et ferroélectriques. *Rapporteurs :* MM. G. Champetier, A. Léauté;

M. **Henri Gervais**, ingénieur du Centre national de la recherche scientifique, pour ses études et la réalisation de nombreux appareils qui ont permis de grands progrès dans les domaines de la diffraction des Rayons X et des électrons. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat;

M. **Pierre Haymann**, professeur à la Faculté des sciences de Rouen, pour ses travaux sur le bombardement ionique. *Rapporteur :* M. J.-J. Trillat;

M. **Michel Hug**, adjoint au Directeur du Centre de recherches et d'essais d'Électricité de France, à Chatou, pour ses travaux théoriques et expérimentaux d'hydrodynamique. *Rapporteur :* M. L. Escande;

Un prix de 800 F est décerné à M. **Jean-Yves Le Gall**, chef de travaux délégué à la Faculté de médecine et de pharmacie de Rennes, pour sa thèse intitulée : *Contribution à l'étude des corrélations vitaminiques et hormonales : Vitamine A et hormones stéroïdes. Rapporteur :* M. R. Courrier.

FONDS PAUL DOISTAU-ÉMILE BLUTET (10.000 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim.

Un prix est décerné à M. **Guy Pannetier**, professeur à la Faculté des sciences de Paris, pour ses travaux de cinétique chimique homogène et de cinétique chimique hétérogène. *Rapporteur :* M. G. Champetier.

PRIX DES GRANDES ÉCOLES ET UNIVERSITÉS. BOURSES D'ÉTUDES ET DE VOYAGES.

PRIX LAPLACE. — La médaille est décernée à M. **Michel Ferrier**, né à Limoges (Haute-Vienne), le 18 août 1943, sorti premier de l'École polytechnique.

FONDATION L.-E. RIVOT. — Les quatre élèves dont les noms suivent, sortis en 1964, avec le nº 1 ou 2 de l'École polytechnique et entrés dans les Corps des mines et des ponts et chaussées, reçoivent :

— M. **Michel Ferrier**, entré premier à l'École nationale supérieure des mines, 1.000 F;

— M. **Dominique Petit**, entré second à l'École nationale supérieure des mines, 600 F;

— M. **Joël Maurice**, entré premier à l'École nationale des ponts et chaussées, 1.000 F;

— M. **Michel Burdeau**, entré second à l'École nationale des ponts et chaussées, 600 F.

PRIX DE L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES (1.000 F). — Le prix est décerné à M. **Jean-Pierre Anselmini**, né le 26 septembre 1940, à Cours (Rhône), sorti avec le nº 1, en 1964, de l'École centrale des arts et manufactures.

FONDATION GIRBAL-BARAL (1.200 F). — L'allocation est attribuée à M. **Marcel Bourcier**, licencié ès sciences, pour la poursuite de ses études en deuxième année du troisième cycle de la Faculté des sciences de Paris.

FONDATION RICHARD (800 F). — Commissaires : MM. G. Poivilliers, J. Tréfouël, L. de Broglie, R. Courrier; A. Caquot, R. Heim.

Les arrérages de la fondation sont attribués à Mme **Joël Le Campion**, née **Thérèse Alsumard**, licenciée ès sciences, pour procéder, au Musée Océanographique de Monaco, à l'étude écologique des Cyanophycées lithophytes. *Rapporteur :* M. M. Fontaine.

FONDS DES BOURSES. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à distribuer des bourses, il a été attribué, en 1964, une somme de 8.650 F.

FONDS D'ASSISTANCE. — Sur ce fonds, constitué par la réunion des ressources destinées à aider les savants ou leurs familles, il a été distribué, en 1964, une somme de 50.800 F.

LECTURE.

M. Robert Courrier, Secrétaire perpétuel, lit une *Notice sur la Vie et les travaux de Gabriel Bertrand, Membre de la Section de chimie.* Cette Notice sera imprimée dans le recueil des *Notices et Discours*, t. V.

L. B. R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 DÉCEMBRE 1964.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

M. le **Président** signale que l'Académie ayant décidé de ne plus se réunir entre la fête de Noël et le premier jour de l'an, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le 4 janvier 1965.

CORRESPONDANCE.

Mmes Veuves **Jean Tremblot de La Croix**, **André Vautier**; Mmes **Claude Breton-Gorius**, **Denise Albe-Fessard**, Mlles **Simone Caillère**, **Suzanne Coron**, Mme **Pierre Gauja**, Mlle **Françoise Hagueneau**, Mme **Paul Jovet**, MM. **Jean-Jacques Alloiteau**, **Jean-Pierre Anselmini**, **Daniel Barbier**, **Maurice Bariéty**, **Étienne Baulieu**, **Michel-Yves Bernard**, **Serge Bindel**, **Jean Bolfa**, **Charles Bouhet**, **Pierre Bussy**, **Paul Champagnat**, **Pierre Charvin**, **Louis Chauvois**, **Louis Chevillard**, **Paul Chovin**, **Jean Comandon**, **Demetre Gregoire Constantinesco**, **Michel Conte**, **Charles Coury**, **Jean Crosnier**, **Jean Debiesse**, **Jean Delsarte**, **Robert Denamur**, **Jean-François Denisse** **Maurice Deparis**, **Henri Desbruères**, **Louis Desliens**, **Julien Dumas**, **André Eyquem**, **Jean Ferrandon**, **Daniel Florentin**, **Francis Forrat**, **Manfred Gabe**, **Pierre Gauja**, **Norbert Got**, **Pierre Haymann**, **Stéphane Henin**, **Michel Hug**, **Joseph Janin**, **Alfred Jost**, **Marian Jutisz**, **Jean-Pierre Kahane**, **Yves Le Gall**, **Théodore Lender**, **James Lequeux**, **Pierre Lévêque**, **André Lwoff**, **Albert Malandain**, **Georges Marchal**, **Gaston Mayer**, **Robert Merle d'Aubigné**, **Raymond Michard**, **Georges Millot**, **Pierre Mozziconacci**, **Pierre Nadot**, **Serge Nikitine**, **Jacques Nunez**, **Jean Oudin**, **Guy Pannetier**, **Jean Rigaudy**, **Jean Roger**, **Roger Saban**, **Roger Schmitt**, **Marcel Schützenberger**, **Laurent Schwartz**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, **Jean-Louis Steinberg**, **Owen Storey**, **Gaston-Édouard Varlan** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

MM. le Général commandant l'**École polytechnique**, **Louis Gallien**, **Daniel Raymond**, le Président de la **Société d'encouragement pour l'industrie nationale**, adressent des remerciements pour les subventions, bourses ou allocations qui leur ont été accordées pour leurs recherches, leurs bibliothèques ou leurs publications.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'an* 1965, et *Connaissance des Temps ou des mouvements célestes pour l'an* 1965 *à l'usage des Astronomes et des navigateurs* publiés par le Bureau des longitudes.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Revue de l'Enseignement Supérieur : *Les Instituts Pasteur.*

2° Histoire de la médecine : *Quelques documents inédits et imprévus de Pasteur et sur Pasteur*, par Denise Wrotnowska.

3° *Nouveau traité de chimie minérale* publié sous la Direction de Paul Pascal (Tome XX troisième fascicule) *Alliages métalliques* (suite).

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Umberto d'Ancona, *Correspondant pour la Section de Zoologie,*

par M. **Théodore Monod.**

Né à Fiume, le 9 mai 1896, **Umberto d'Ancona** commence ses études universitaires à Budapest et les termine à Rome (1920). Assistant de 1920 à 1925 au *Comitato Talassografico Italiano*, il est, de 1925 à 1929, assistant à l'Institut d'Anatomie comparée de l'Université de Rome dont il assure en fait la direction, de la mort du Professeur Battista Grassi à la nomination du Professeur Cotronei. Il enseigne ensuite à l'Université de Sienne (1929-1936) et à celle de Pise (1936-1937) pour être nommé enfin à Padoue, où il sera professeur de Zoologie et directeur de l'Institut de Zoologie et d'Anatomie comparée de 1937 à sa mort (1964).

Dans son pays, le Professeur d'Ancona occupera bientôt une place de premier plan parmi les zoologistes italiens et devra, à ce titre, accepter de nombreuses charges : directeur-fondateur de la *Stazione Idrobiologica dell'Università di Padova* (Chioggia), directeur du *Centro di Studi Talassografici del Consiglio Nazionale delle Ricerche* (Venise), Président de l'*Accademia Patavina di Scienze, Lettere ed Arti*, du *Consiglio Generale della Pesca per il Mediterraneo*, de la Société internationale de Limnologie, membre du Conseil de Perfectionnement de l'Institut Océanographique, du Comité permanent des Congrès de Zoologie, du Comité directeur des Études adriatiques, directeur de l'*Archivio d'Oceanografia e Limnologia*, etc.

Le Professeur d'Ancona était très connu à l'étranger où il ne comptait, parmi ses collègues, que des amis, heureux de retrouver dans les congrès sa haute stature, son sourire, sa parfaite urbanité. Il avait travaillé à l'Institut Cajal de Madrid, à la Station de Biologie marine d'Helgoland, aux États-Unis, etc., et participé à de nombreuses réunions internationales, zoologiques, océanographiques, halieutiques ou limnologiques.

Sa notoriété devait lui valoir de nombreuses distinctions : titulaire du Prix national de l'*Accademia dei Lincei* et du Prix Manley Bendall de l'Institut Océanographique (1963), il était membre national de l'*Accademia dei Lincei*, membre de l'*Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti*, de l'*Istituto Marchigiano di Scienze, Lettere ed Arti*, correspondant de l'*Accademia delle Scienze di Torino*, etc. Docteur *honoris causa* de l'Université d'Aix-Marseille, il était élu le 18 juin 1956, Correspondant de l'Académie des Sciences (Section de Zoologie).

Professeur, Umberto d'Ancona ne devait pas hésiter à consacrer une part substantielle de son activité à la rédaction d'Ouvrages didactiques, dont les plus connus sont sans doute ses *Elementi di Biologia generale* (1945; 6e éd., 1962) et son *Trattato de Zoologia* (1953; 2e éd., 1960; 3e éd., sous presse), Ouvrage dont le plan, la clarté, l'excellente illustration font, non seulement pour l'étudiant un guide exemplaire mais aussi pour le zoologiste ou le biologiste en général un Ouvrage de référence et un aide-mémoire précieux.

J'ai laissé deviner plus haut la part éminente que le Professeur d'Ancona prenait à l'organisation de la recherche dans son pays et dans le domaine international; l'océanographie et la biologie marine méditerranéennes lui doivent beaucoup, l'hydrobiologie également. Les mises au point annuelles qu'il rédigeait avec tant de soin pour la Commission internationale pour l'Exploration scientifique de la Méditerranée constituaient de remarquables exposés, sur des sujets variés, migrations et distributions animales dans la Méditerranée, races méditerranéennes et races atlantiques, influence des facteurs du milieu sur les organismes marins (salinité, pH), biologie des estuaires et lagunes — un des sujets de prédilection de l'auteur —, etc.

Sans pouvoir rappeler ici le rôle du Professeur d'Ancona dans le domaine de la biologie appliquée (en particulier aux pêches) ou de la conservation de la Nature, il faut, par contre, retracer à larges traits le caractère d'une œuvre scientifique d'une surprenante variété et dont l'on ne peut ici qu'évoquer les thèmes principaux :

1° *Études cytologiques sur le polyploïdisme somatique*, observé dans le parenchyme hépatique des Mammifères et en rapport avec une croissance rythmique des noyaux.

2° *Histologie du tissu musculaire et nerveux*, portant sur : *a.* effets du jeûne prolongé (Anguille); *b.* terminaisons nerveuses dans les muscles des Crustacés Décapodes; *c.* structure de la fibre musculaire striée (la ligne Z

serait, en fait, le tracé d'une membrane en hélice à pas constant) et mécanisme de la contraction.

3° *Développement embryonnaire des Poissons et des Batraciens :* il s'agit principalement, d'une part du sclérotome des larves d'Anguilliformes, de l'autre de l'action directrice de la chorde, de soudures dans le système nerveux, etc., chez l'embryon de *Rana.*

4° *Déterminisme et différentiation du sexe chez les Poissons :* le Professeur d'Ancona a consacré de nombreux travaux à ce thème, envisagé seulement sous l'angle de l'intersexualité et de l'hermaphroditisme : on connaît, à cet égard, ses recherches sur l'Anguille et une série d'autres Téléostéens (*Sparus*, *Diplodus*, Serranidés, etc.), les observations faites sur le processus de différentiation de la gonade suggèrent la possibilité d'une action métagamique.

5° *Microsystématique à l'intérieur du genre Niphargus* (*Crust. Amphipodes*).

6° *Taxonomie et biologie des Poissons :* l'œuvre du Professeur d'Ancona dans ce domaine eût fait à elle seule la notoriété d'un ichtyologue; parmi les sujets abordés, rappelons la reproduction et la croissance chez les Esturgeons, les Aloses, les Anguilles, la systématique de nombreux groupes, les stades larvaires des Anguilliformes (mer Rouge et Méditerranée) et d'autres Poissons méditerranéens : à cet égard, chacun sait la part prise par le Professeur d'Ancona à la rédaction du grand Ouvrage collectif, *Uova, larve e stadi giovanili di Teleostei*, constituant la Monogr. XXXVIII de la série *Fauna e Flora del Golfo di Napoli.*

7° *Écologie* (*mer, eaux saumâtres et eaux douces*) *:* biologiste autant que zoologiste, le Professeur d'Ancona devait attacher une grande importance aux relations des espèces avec le milieu, d'où le nombre élevé d'articles consacrés à des questions écologiques; la biologie des lagunes et celle des eaux douces (lac de Nemi, etc.) devaient retenir tout spécialement son attention.

8° *Biologie appliquée :* il s'agit essentiellement de questions de pêche, de pisciculture, etc.

9° *Équilibre biologique et dynamique des populations :* le Professeur d'Ancona devait appliquer l'un des premiers à l'analyse des populations d'animaux marins les méthodes statistiques; ses études de détail — poursuivies parfois en collaboration avec L. Volterra — devaient lui fournir l'occasion d'en synthétiser les résultats dans un Ouvrage d'ensemble, *La lotta per l'esistenza* (Torino, 1942).

Cet aperçu schématique et par nécessité résolument anthologique demeure bien inhabile à rendre compte d'une œuvre originale, touffue et multiforme, où la variété des sujets abordés n'aura jamais nui à l'exactitude des observations comme à la solidité des résultats. Il s'agit d'ailleurs,

on peut en être assuré, d'une œuvre inachevée car le Professeur d'Ancona a été brutalement enlevé, le 24 août 1964, en pleine activité, à la science italienne qu'il a grandement honorée et à la zoologie tout entière. Telle qu'elle est, d'ailleurs, et privée de tout ce que notre Collègue y eût à coup sûr encore ajouté, elle eût amplement suffi à illustrer la carrière d'un zoologiste réputé.

L'Académie des Sciences vient de perdre un éminent Correspondant de sa section de Zoologie; elle tient à adresser à ses proches l'expression de ses condoléances

DÉLÉGATIONS.

M. **André Prévot** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès mondial pour la production de la Soie**, organisé à Beyrouth du 3 au 9 avril 1965, en remplacement de M. **Jacques Tréfouël** empêché.

A 16 h 35 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Pierre Tardi** l'Académie arrête ainsi qu'il suit la composition de la Commission formée pour traiter des relations avec le Conseil international des Unions scientifiques et du Comité exécutif de cette Commission :

Commission :

— MM. **Louis de Broglie**, **Robert Courrier**, **Pierre P. Grassé**, **Maurice Roy**, **Louis Néel**, **Pierre Tardi**, **Jean Lecomte**, **Jean Coulomb**, **Alfred Fessard**.

— MM. **François Bourlière**, **Georges-Albert Boutry**, **Henri Cartan**, **Hubert Curien**, **Bernard Decaux**, **Pierre Desnuelle**, **Charlie Fisher**, **Pierre Fleury**, **Louis Jacquinot**, **Georges Laclavère**, **Jean Lombard**, **André Maréchal**, **Georges Monbeig**, **Jean-Claude Pecker**, **René Taton**, **Paul Tchernia**, **Roger Ulrich**.

Comité exécutif :

— MM. **Maurice Roy**, **Pierre Tardi**, **Jean Lecomte**, **Jean Coulomb**, **Georges Laclavère**, **Jean-Claude Pecker**.

La Séance est levée à 17 h 20 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

MESURE. — *Les degrés de nullité dans la mesure des ensembles parfaits linéaires.* Note de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

Le degré (fini) de nullité métrique d'un ensemble parfait linéaire P a pour valeur $(p-1)$ à une unité près par défaut si p est le plus petit entier tel que, les x_i étant p nombres variant indépendamment sur P et les a_i étant p coefficients non nuls indépendants des x_j, l'ensemble $\sum a_i x_i$ contient au moins un segment. Relation entre p et les coefficients des segments isolants de P.

1. La notion d'ensemble de mesure nulle a joué un grand rôle dans l'œuvre de Borel. Il l'a rencontrée pour la première fois dans le champ linéaire avec les séries de fractions rationnelles. Il en a déduit la notion de longueur des ensembles linéaires. Ensuite, dans sa théorie des fonctions quasi monogènes, il a été conduit à considérer des degrés dans la nullité de l'aire des singularités présentées par ces fonctions.

Borel s'est plus tard ([1]) occupé de distinguer aussi des degrés dans la nullité de la longueur des ensembles parfaits linéaires (et naturellement totalement discontinus). Mais il a rattaché ces inégalités à l'énumération des intervalles contigus de l'ensemble et en rapportant ce degré de nullité à la rapidité de convergence de la série de ces contigus.

Soient ab le segment mineur contenant l'ensemble parfait P, et $u_1, \ldots, u_n, \ldots$ ses intervalles contigus énumérés par ordre de grandeur non croissante. $\Sigma u_n = b - a$. Si du segment ab on retranche les intervalles $u_1, \ldots, u_n$, P se trouve porté par $n+1$ segments (que j'appelle *isolants*) dont la longueur totale est

$$b - a - \sum_{1}^{n} u_k = \sum_{n=1}^{\infty} u_k.$$

Il est naturel d'admettre que la rapidité avec laquelle ce reste tend vers zéro caractérise le degré de nullité de la longueur de P.

Mais la disposition géométrique de l'ensemble P reste très indéterminée pour une suite donnée u_n. Effectuons sur les indices n une permutation (que j'ai appelée élémentaire) de même type ordinal que la suite naturelle des entiers. A $v_m = u_n$ faisons correspondre le point dyadique $\xi_m = (2h+1)2^{-k} (0 \leq h \leq 2^{k-1}-1)$ si $m = 2^{k-1} + h$, et disposons entre eux les intervalles v_m sur l'intervalle ab comme le sont

les points ξ_m sur l'intervalle (0,1); v_m prend la position $a_m b_m$, si (en utilisant les notations de mon *Mémoire sur la dérivation et son calcul inverse*),

$$a_m - a = (0\Sigma\xi_m)\, v_p \qquad \text{et} \qquad b - b_m = (\xi_m \Sigma 1)\, v_q.$$

Le segment isolant ρ de P étant limité par les contigus v, w (finis ou infinis), j'appelle *coefficient d'isolement* de ρ pour P, le plus petit des deux nombres v/ρ, w/ρ. Il est évident qu'on peut, si lentement que la série Σu_n converge, placer les v_m de façon que les coefficients d'isolement soient non bornés au voisinage de tout point de P.

2. M. Fréchet vient d'attirer mon attention sur cet ordre de questions, rencontrées par Borel dans ses études de probabilités.

Dès 1920, au cours de mes recherches pour l'intégration de la dérivée seconde symétrique, j'avais été conduit à distinguer entre les ensembles parfaits linéaires de longueur nulle. A la suite de la communication de Borel en 1948 j'ai publié aux *Comptes rendus* (²) plusieurs Notes où j'énonçais de nombreux résultats dont j'étais en possession depuis longtemps. Mais elles contenaient implicitement aussi la définition des degrés de nullité métrique, finis toutefois du point de vue de Borel. Je vais en élucider le sens.

Ma classification repose sur les propriétés géométriques de l'ensemble parfait autour de chacun de ses points, sur chacune de ses portions. Elle est en effet fondée sur la borne supérieure des coefficients d'isolement.

Si ce coefficient est toujours au plus égal à 1 (espèce A) l'ensemble $|y - x|$ $(x, y \in \mathrm{P})$ est identique au segment ab. (Congrès de Strasbourg septembre 1920; *Acta dei Lincei*, p. 230-239 dans *Un demi-siècle*...). Si P et P′ sont de l'espèce A, et si $x \in \mathrm{P}$, $y \in \mathrm{P}'$, l'ensemble $|y - x|$ est formé d'un nombre fini de segments. Aussi l'ensemble $cx + dy$ (c et d indépendants de x, y).

Considérons l'ensemble parfait Q_1 de Cantor, soit $x = \Sigma 2 a_n . 3^{-n}$ $(n \geqq 1,\ a_n = 0 \text{ ou } 1)$. Il est de l'espèce A. L'ensemble $(x + y)/2$ est identique au segment (0,1), Q_1 reste invariable par le changement de x en $1 - x$; $(x - y)/2$ forme le segment $(-1/2,\ 1/2)$ et $|y - x|$ est le segment (0,1).

L'ensemble Q_p des points $x = \sum_n p a_n (p + 1)^{-n}$ a pour extrémités 0 et 1. Si $x_i \in \mathrm{Q}_p(i, = 1, \ldots, p)$, l'ensemble $(1/p)\,(x_1 + \ldots + x_p)$ est identique au segment (0,1). L'ensemble $(1/p)(-x_1 - x_2 - \ldots - x_k + x_{k+1} + \ldots + x_p)$ est le segment $-(k/p)$, $(p - k)/p$. Je laisse au lecteur le soin de rechercher si l'ensemble $\Sigma a_i x_i$ forme un nombre fini de segments pour tout système $|a_i| > 0$.

Disons qu'un segment isolant ρ est *principal* si tous les contigus intérieurs à ρ sont inférieurs en longueur aux contigus u, v bordant ρ. Si ρ

n'est pas principal et si l'on en retranche les contigus au moins égaux au plus petit de u et de v, il reste des segments principaux.

Les coefficients d'isolement des segments principaux sont $(p-1)/1$ pour l'ensemble x_1, $(p-2)/2$ pour l'ensemble x_1+x_2, $(p-k)/k$ pour $x_1+\ldots+x_k$ si $x_i \in Q_p$, $k \leq p-1$). Ces ensembles sont totalement discontinus.

Nous dirons qu'un ensemble parfait P est de *genre* $p-1$ s'il existe p nombres $a_i(|a_i|>0)$, $\Sigma|a_i|=1$, tels que l'ensemble P^p, savoir $\Sigma a_i x_i$ contienne un segment, tandis que l'ensemble P^{p-1} n'en contient aucun, quels que soient les a_i. Le lecteur pourra rechercher si tout ensemble parfait dont les coefficients d'isolement sont au plus égaux à p est de genre p au plus. Et encore si, P et P' étant de genre $p-1$ et $x \in P$, $y_j \in P'$, l'ensemble $(\Sigma a_i x_i + \Sigma b_j y_j)$ $(i=1, \ldots, k,\ \ j=k+1, \ldots, p)$, contient un segment pour tous systèmes où a_i et b_j non nuls.

Si P n'est pas de genre p, mais de genre $p+1$, on peut tenter de trouver pour P un *ordre* précisé. Cet ordre sera compris entre (p, r) et $(p, r+1)$ si, x décrivant P^{p+1} et y parcourant Q_{p+r}, l'ensemble $x+y$ contient un segment, tandis que, si r est augmenté d'une unité, il n'en est plus ainsi. On peut pour suivre, définir un ordre compris entre $(p, r_1, r_2, \ldots, r_k)$ et $(p, r_1, r_2, \ldots, r_{k-1}, r_k+1)$.

On trouvera des méthodes de raisonnement et des notions utiles dans mes Notes des *Comptes rendus* (*Un demi-siècle*..., p. 240-248) et au second fascicule de mes *Leçons sur le calcul des coefficients des séries trigonométriques*.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 103 et 453.
(2) *Un demi-siècle de Notes aux Académies*, p. 230.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Addition à une Note précédente* (*), par M. **Henri Eyraud**, présentée par M. Henri Villat.

Dans la Note présentée le 19 octobre 1964 j'ai cru démontrer le théorème du continu. Je désire indiquer ici que, par suite d'un détail qui m'a échappé, la démonstration n'est pas convaincante.

En effet, dans le schéma bifurqué considéré, il peut se trouver, — et il existe effectivement, — des alignements infinis *aveugles*, c'est-à-dire ne représentant aucune fonction de l'ensemble. En particulier, il est impossible d'extraire de l'arbre un arbre binaire dont toutes les files infinies soient recouvertes par des fonctions de l'ensemble.

De là résulte que le raisonnement présenté montre simplement que, des deux ensembles en jeu, l'un est contenu dans l'autre; il ne prouve pas que ces deux ensembles soient identiques. Et, par suite, la conclusion de la Note se trouve prématurée.

Observations de M. Paul Lévy *sur la Note précédente.*

M. Villat m'ayant communiqué la Note de M. Eyraud, je crois utile d'attirer l'attention sur le fait qu'il résulte de travaux de K. Gödel et Paul Cohen que, ni l'énoncé connu sous le nom de théorème du continu, ni son contraire, ne sont démontrables. Il n'y a donc plus lieu d'examiner les tentatives de démonstration de cet énoncé ([1]).

Il y a d'ailleurs une différence entre cet énoncé et celui du postulatum d'Euclide, qui est vrai ou faux suivant les définitions et conventions mises à la base de la géométrie; cela n'a pas de sens de dire qu'il est vrai ou faux d'une manière absolue. Au contraire, pour peu qu'on croie que les théorèmes mathématiques ont une signification absolue indépendante des connaissances humaines, il faut bien admettre que le théorème du continu est vrai ou faux. Un être qui pourrait faire un nombre de vérifications égal à celui des sous-ensembles d'un ensemble continu saurait s'il est vrai ou faux. Ce qui résulte des travaux mentionnés ci-dessus est que ces vérifications ne peuvent pas être remplacées par un raisonnement exprimable en un nombre fini de mots.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) Le travail de P. Cohen remonte à environ deux ans; nous ne savons pas s'il est maintenant imprimé. Mais des exemplaires dactylographiés ont eu une large diffusion. Les raisonnements ne sont compréhensibles que pour les spécialistes de la logique mathématique; mais l'opinion de ces spécialistes semble maintenant acquise et je ne pense pas qu'on puisse douter de l'exactitude du théorème de Cohen. Voir P. J. Cohen. *The independence of the continuum hypothesis. Proc. of the Nat. Acad. of Sci.*, 50, 1963, p. 1143-1148 et 54, 1964, p. 105-110.

ALGÈBRE. — *L'algèbre de Clifford de l'anneau des entiers d'une extension cyclique d'un corps muni d'une valuation discrète et complet pour la topologie définie par cette valuation.* Note de M. **Maurice Flamant**, présentée par M. René Garnier.

Dans cette Note nous généralisons à une algèbre de Clifford d'un module libre sur un anneau de valuation discrète deux théorèmes classiques relatifs à la structure d'une telle algèbre sur un espace vectoriel. Nous appliquons ces résultats à l'étude de l'algèbre de Clifford associée à l'anneau des entiers de certaines extensions cycliques [1].

1. Structure de l'algèbre de Clifford d'un module libre sur un anneau de valuation discrète. — Soit A un anneau de valuation discrète, nous supposerons que son corps résiduel n'est pas de caractéristique 2, c'est-à-dire que 2 est inversible dans A. Soit E un A-module libre de rang fini n sur A et T une forme quadratique définie sur E et non dégénérée au sens de Klingenberg [2].

Proposition 1. — *Supposons que le rang de* E *soit un nombre pair* $n = 2r$ *et que* T *soit neutre. Alors l'algèbre* $C(T)$ *est isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* 2^r. *De plus* $C^+(T)$ *est composée directe de deux idéaux isomorphes à l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* 2^{r-1}.

Proposition 2. — *Supposons que le rang de* E *soit un nombre impair* $n = 2r + 1$.

a. Le centre Z *de* $C(T)$ *est défini par* $Z = A + Ae_1 \dots e_n$, $(e_i)_{1 \leq i \leq n}$ *désignant une base orthogonale de* E *et* $C(T)$ *est isomorphe au produit tensoriel* $Z \otimes_A C^+(T)$.

b. Le centre de $C^+(T)$ *est l'anneau* A. *Si* T *est d'indice maximal* r, $C^+(T)$ *est isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* 2^r *sur* A.

Les démonstrations suivent la marche usuelle pour les théorèmes correspondants sur les espaces vectoriels et utilisent en particulier les résultats de W. Klingenberg [2], les théorèmes généraux sur les modules sur un anneau local [3] et le lemme suivant :

Lemme. — *Soit* N *un facteur direct de* E, *la sous-algèbre de* $C(T)$ *engendrée par* N *est isomorphe à l'algèbre de Clifford de la restriction de* T *à* N.

2. Applications. — Soit un corps K et une extension algébrique séparable E de K de degré fini n sur K. Soit A un anneau noethérien et intégralement clos de corps des fractions K; nous noterons A' la fermeture intégrale de A dans E. Nous désignerons par B' la forme bilinéaire symétrique définie sur A' par $B'(x, y) = T_{r_{A'/A}} xy$ et par T' la forme quadratique associée [4].

— L'algèbre de Clifford associée à l'anneau des entiers d'une extension cyclotomique d'un corps de nombres p-adiques.

Soient p un nombre premier différent de 2, Q_p le corps des nombres p-adiques et Z_p l'anneau des entiers p-adiques. Soit q un nombre premier différent de p et de 2 et tel que la congruence $p^m - 1 \equiv 0 \bmod q$ n'admet que la solution $m = \varphi(q) = q - 1$. Si z désigne une racine du polynome $X^q - 1$ distincte de 1, nous considérons le corps $Q_p(z)$ obtenu en adjoignant z à Q_p. Posons $q = 2h + 1$.

Proposition 3.

a. Si q est un carré dans Z_p, la forme quadratique T' est une forme d'indice maximal.

b. Si q n'est pas un carré dans Z_p, la forme quadratique T' est une forme d'indice $h - 1$.

Proposition 4.

a. q est un carré dans Z_p.

$C(T')$ *est isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un Z_p-module libre de rang 2^h sur Z_p.*

$C^+(T')$ *est composée directe de deux idéaux isomorphes à l'algèbre des endomorphismes d'un Z_p-module libre de rang 2^{h-1} sur Z_p.*

b. q n'est pas un carré dans Z_p.

$C(T')$ *est isomorphe au produit tensoriel de l'algèbre des endomorphismes d'un Z_p-module libre de rang 2^{h-1} sur Z_p par l'algèbre des quaternions sur Z_p associée au couple $(q-1, -1)$.*

— L'algèbre de Clifford associée à l'anneau des entiers de certaines extensions cycliques d'un corps K muni d'une valuation discrète et complet pour la topologie définie par cette valuation.

K possède en outre les propriétés suivantes :

K est un corps de caractéristique différente de 2; le corps résiduel de l'anneau des entiers A est un corps de caractéristique différente de 2 et 2 est inversible dans A.

Extensions cycliques de Kummer de degré q^r, q premier impair. — F_k désignant le corps intermédiaire de degré q^{r-k} sur K, F_{k-1} est engendré sur F_k par une racine quelconque λ_{k-1} d'un polynome de la forme $X^q - a_k$. Nous supposerons que a_k est inversible dans A_k fermeture intégrale de A dans F_k. Posons $q^r = 2s + 1$.

Proposition 5. — *La forme quadratique T' est une forme d'indice maximal.*

Proposition 6.

a. $C(T')$ *est isomorphe au produit tensoriel de l'algèbre des endomorphismes d'un A-module libre de rang 2^s par une extension quadratique L de l'anneau A, engendrée par 1 et z_0 avec $z_0^2 = q^r$.*

Si e est pair, L est la somme directe de deux anneaux isomorphes à A.

Si e est impair et q non carré dans A, L est un anneau de valuation discrète complet.

Si e est impair et q carré dans A, L est la somme directe de deux anneaux isomorphes à A.

b. $C^+(T')$ *est isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* 2^s *sur* A.

Extensions cycliques d'Artin-Schreier de degré p^e. — Le corps intermédiaire F_{k-1} de degré p^{e-k+1} sur K est engendré sur F_k par une racine quelconque θ_{k-1} d'un polynome de la forme $X^p - X - a_k$. Nous supposerons que $a_k \in A_k$. Posons $p^e = 2s' + 1$.

PROPOSITION 7. — *La forme quadratique* T' *est une forme d'indice maximal.*

PROPOSITION 8.

a. C(T') *est isomorphe au produit tensoriel de l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* $2^{s'}$ *par une extension quadratique* L *de l'anneau* A, *engendrée par* 1 *et* z_0 *avec* $z_0^2 = (-1)^{s'}$.

Si e est pair, L est la somme directe de deux anneaux isomorphes à A.

Si e est impair et si (-1) n'est pas carré dans A, L est un anneau de valuation discrète complet.

Si e est impair et si (-1) est carré dans A, L est la somme directe de deux anneaux isomorphes à A.

b. $C^+(T')$ *est isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un* A-*module libre de rang* $2^{s'}$ *sur* A.

(1) FLAMANT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2381.
(2) W. KLINGENBERG, *Amer. J. Math.*, 83, 1961, p. 281-320.
(3) N. BOURBAKI, *Algèbre commutative*, chap. II, § 3, n° 2.
(4) J.-P. SERRE, *Corps locaux*, IV, § 4.

(*Centre d'Études mathématiques*,
B. P. n° 1931, *Beyrouth, Liban.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la dépendance linéaire des fonctions.*
Note (*) de M. **Jean Anastassiadis**, transmise par M. Paul Montel.

1. Soient m fonctions réelles $f_1(x), \ldots, f_m(x)$, définies dans l'intervalle $J = [a, b]$. Si ces fonctions ne sont pas linéairement indépendantes dans J, on a

$$(1) \qquad c_1 f_1(x) + \ldots + c_m f_m(x) = 0 \qquad (x \in J),$$

où $c_0, \ldots, c_m$ sont des constantes non toutes nulles.

Soit k, une constante positive plus petite que 1, et x_0, un point quelconque de J; puisque, quand $x \in J$, $x_0 + k^i(x - x_0) \in J$ $(i = 0, 1, \ldots, m-1)$, on tire de (1),

$$c_1 f_1(x_0 + k^i(x - x_0)) + \ldots + c_m f_m(x_0 + k^i(x - x_0)) = 0 \qquad (i = 0, 1, \ldots, m-1);$$

il en résulte que le déterminant

$$\Delta(k, (x - x_0); f_1, \ldots, f_m) \equiv \begin{vmatrix} f_1(x_0 + (x - x_0)) & \ldots & f_m(x_0 + (x - x_0)) \\ f_1(x_0 + k(x - x_0)) & \ldots & f_m(x_0 + k(x - x_0)) \\ \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ f_1(x_0 + k^{m-1}(x - x_0)) & \ldots & f_m(x_0 + k^{m-1}(x - x_0)) \end{vmatrix}$$

est identiquement nul, quand $x \in J$.

Nous allons démontrer maintenant le théorème suivant :

Théorème. — *Si les fonctions $f_1(x), \ldots, f_m(x)$ admettent une limite au point x_0 et si $\Delta(k, (x - x_0); f_1, \ldots, f_m) = 0$ $(x \in J)$, tandis que $\Delta(k, (x - x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0$ $(x \in J)$, ces fonctions ne sont pas linéairement indépendantes dans* J *et l'on a*

$$(2) \qquad f_m(x) = c_1 f_1(x) + \ldots + c_{m-1} f_{m-1}(x) \qquad (c_1, \ldots, c_{m-1} \textit{ constantes};\ x \in J).$$

Posons, en effet,

$$(3) \qquad f_m(x_0 + k^i(x - x_0)) = \sum_{\nu=1}^{m-1} g_\nu(x) f_\nu(x_0 + k^i(x - x_0))$$
$$(i = 0, 1, \ldots, m-2;\ x \in J);$$

ces équations déterminent $g_1(x), \ldots, g_{m-1}(x)$, car

$$\Delta(k, (x - x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0.$$

On a donc

$$(4) \qquad g_\nu(x) = \frac{\Delta(k, (x - x_0); f_1, \ldots, f_{\nu-1}, f_m, f_{\nu+1}, \ldots, f_{m-1})}{\Delta(k, (x - x_0); f_1, \ldots, f_{m-1})} \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, m-1).$$

D'autre part, puisque $\Delta(k, (x - x_0); f_1, \ldots, f_m) = 0$, on a

$$(5) \qquad f_m(x_0 + k^{m-1}(x - x_0)) = \sum_{\nu=1}^{m-1} g_\nu(x) f_\nu(x_0 + k^{m-1}(x - x_0)).$$

Cette équation avec les $m-2$ dernières des (3) (qui correspondent à $i=1, \ldots, m-2$) donne, puisque de $\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0$ résulte $\Delta(k, k(x-x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0$,

$$(6) \quad g_\nu(x) = \frac{\Delta(k, k(x-x_0); f_1, \ldots, f_{\nu-1}, f_m, f_{\nu+1}, \ldots, f_{m-1})}{\Delta(k, k(x-x_0); f_1, \ldots, f_{m-1})} \qquad (\nu = 1, \ldots, m-1).$$

En posant, dans (4), $x_0 + k(x-x_0)$ à la place de x et en tenant compte de (6), on trouve

$$g_\nu(x) \equiv g_\nu(x_0 + (x-x_0)) = g_\nu(x_0 + k(x-x_0)).$$

Donc $g_\nu(x)$ prend la même valeur aux points x et $x_0 + k(x-x_0)$; on en tire

$$(7) \qquad g_\nu(x) = g_\nu(x_0 + k^n(x-x_0)) \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Mais nous avons supposé que $f_1(x), \ldots, f_m(x)$ admettent une limite au point x_0; il en résulte que $g_1(x), \ldots, g_{m-1}(x)$ y admettent aussi une limite. Donc

$$g_\nu(x) = c_\nu = \text{Cte}.$$

2. Nous avons supposé $\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0$ $(x \in J)$. Si ce mineur est nul, mais si un autre mineur du premier ordre de $\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_m)$ relatif aux éléments de la dernière ligne n'est pas nul, par exemple $\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_{\mu-1}, f_{\mu+1}, \ldots, f_m) \neq 0$ $(x \in J)$, on trouve de même

$$f_\mu(x) = c_1 f_1(x) + \ldots + c_{\mu-1} f_{\mu-1}(x) + c_{\mu+1} f_{\mu+1}(x) + \ldots + c_m f_m(x) \qquad (x \in J).$$

Supposons que tous ces mineurs soient nuls et que le matrix du déterminant $\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_m)$ soit d'ordre p; soit

$$\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_p) \neq 0,$$

tandis que tous les déterminants $\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_p, f_i)$ soient nuls $(i = p+1, \ldots, m; x \in J)$. Il résulte du théorème démontré que $f_1(x), \ldots, f_p(x)$ sont linéairement indépendantes, tandis que

$$f_i(x) = c_{1i} f_1(x) + \ldots + c_{pi} f_p(x) \qquad (i = p+1, \ldots, m; x \in J).$$

3. La supposition $0 < k < 1$, que nous avons faite dans ce qui précède, n'est pas indispensable. Supposons d'abord $k > 1$. Les fonctions $f_1(x), \ldots, f_m(x)$ sont définies dans $J = [a, b]$; si donc x se trouve dans l'intervalle

$$I = \left[x_0 - \frac{x_0 - a}{k^{m-1}}, x_0 + \frac{b - x_0}{k^{m-1}} \right],$$

les points $x_0 + k^i(x-x_0)$ $(i = 0, 1, \ldots, m-1)$ se trouvent dans J.

Cela posé, on reconnaît aussitôt que de (1) résulte

$$\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_m) = 0 \qquad (x \in I).$$

Pour démontrer le théorème, supposons qu'on ait

$$\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_m) = 0, \qquad \Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0 \qquad (x \in \mathrm{I})$$

et posons

$$x - x_0 = \frac{x-x_0}{k^{m-1}}, \qquad \frac{1}{k} = k' < 1;$$

si $x \in \mathrm{I}$, $x' \in \mathrm{J}$; on en tire

$$\Delta(k', (x'-x_0); f_1, \ldots, f_m) = 0, \qquad \Delta(k', (x'-x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0 \qquad (x' \in \mathrm{J}).$$

Il en résulte que $f_1(x'), \ldots, f_m(x')$ ne sont pas linéairement indépendantes dans J, donc $f_1(x), \ldots, f_m(x)$ ne sont pas linéairement indépendantes dans I.

De même pour les cas $-1 < k < 0$, $k < -1$; les intervalles correspondants sont

$$\mathrm{I}' = [x_0 - c, x_0 + c], \qquad \mathrm{I}'' = \left[x_0 - \frac{c}{k^{m-1}}, x_0 + \frac{c}{k^{m-1}}\right] \qquad [c = \min(x_0 - a, b - x_0)].$$

Si donc k a une valeur quelconque $\neq 0$, 1 et si

$$\Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_m) = 0, \qquad \Delta(k, (x-x_0); f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0,$$

il existe un intervalle convenable, qui contient x_0, dans lequel l'égalité (2) *est valable.*

4. Soient maintenant m fonctions $f_1(x_1, \ldots, x_q), \ldots, f_m(x_1, \ldots, x_q)$ de q variables, définies dans un intervalle J de R_q. Supposons que ces fonctions soient liées par une relation de la forme

$$(8) \qquad \mathrm{F}_1 f_1 + \ldots + \mathrm{F}_m f_m = 0,$$

où $\mathrm{F}_1, \ldots, \mathrm{F}_m$ sont des fonctions, non toutes nulles, de $p\ (< q)$ variables, par exemple de $x_1, \ldots, x_p$. Soient $k_1, \ldots, k_{q-p}$ des constantes positives, plus petites que 1, et $\mathrm{P}_0 = (x_1^{(0)}, \ldots, x_q^{(0)})$ un point de J; puisque, quand $\mathrm{P} = (x_1, \ldots, x_q) \in \mathrm{J}$, les points $(x_1, \ldots, x_p, x_{p+1}^{(0)} + k_1^i (x_{p+1} - x_{p+1}^{(0)}), \ldots, x_q^{(0)} + k_{q-p}^i (x_q - x_q^{(0)}))$ $(i = 0, 1, \ldots, m-1)$ se trouvent dans J, on tire de (8),

$$\sum_{\nu=1}^{m} \mathrm{F}_\nu(x_1, \ldots, x_q) f_\nu(x_1, \ldots, x_p, x_{p+1}^{(0)} + k_1^i (x_{p+1} - x_{p+1}^{(0)}), \ldots, x_q^{(0)} + k_{q-p}^i (x_q - x_q^{(0)})) = 0$$
$$(i = 0, 1, \ldots, m-1);$$

il en résulte que le déterminant, dont la signification est évidente,

$$\Delta^*(f_1, \ldots, f_m) \equiv \Delta(k_1, \ldots, k_{q-p}, (x_{p+1} - x_{p+1}^{(0)}), \ldots, (x_q - x_q^{(0)}); f_1, \ldots, f_m)$$

est identiquement nul, quand $\mathrm{P} \in \mathrm{J}$.

On démontre, de la même façon que pour le théorème du paragraphe 1, le

Théorème. — *Si les fonctions $f_1(\mathrm{P}), \ldots, f_m(\mathrm{P})$ admettent une limite aux points $(x_1, \ldots, x_p, x_{p+1}^{(0)}, \ldots, x_q^{(0)})$ et si $\Delta^*(f_1, \ldots, f_m) = 0$ tandis que*

$\Delta^*(f_1, \ldots, f_{m-1}) \neq 0$, *ces fonctions sont liées par une relation de la forme*

$$f_m(P) = F_1 f_1(P) + \ldots + F_{m-1} f_{m-1}(P),$$

où $F_1, \ldots, F_{m-1}$ *sont des fonctions de* $x_1, \ldots, x_p$.

5. *Le théorème démontré au paragraphe* 1 *est aussi valable pour les fonctions définies sur un espace vectoriel complexe et prenant leurs valeurs dans un corps normé.*

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(*Université de Salonique, rue Anghelaki,* 1, *Grèce.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Familles résolvantes et frontière de Choquet.* Note (*) de M. **Georges Lion**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Sur un espace compact métrisable on applique le théorème d'existence de Choquet à l'image des opérateurs d'une famille résolvante. On caractérise le cas où cette famille est associée à un semi-groupe opérant sur les fonctions continues. On donne un exemple où cette situation ne se présente pas.

Soit K un espace compact métrisable, et soit $\mathcal{C}$ l'espace de Banach des fonctions numériques continues sur K; $\{W^\lambda\}_{\lambda>0}$ désigne une famille d'opérateurs sur $\mathcal{C}$, positifs et satisfaisant aux conditions :

$$\lambda W^\lambda(1)=1; \qquad W^\lambda - W^\mu = (\mu-\lambda) W^\lambda W^\mu \qquad (\lambda>0;\ \mu>0).$$

Le sous-espace $H = W^\lambda(\mathcal{C})$ ne dépend pas de λ; on suppose qu'il sépare les points de K.

1. Pour tout x de K on note M_x l'ensemble des mesures μ positives sur K telles que, pour toute f de H, on ait $\mu(f) = f(x)$.

La mesure ε_x appartient à M_x. Si M_x se réduit à ε_x, on dit que x est un point-frontière. L'ensemble P des points-frontière est appelé frontière de Choquet de K relativement à H.

Rappelons le théorème d'existence de Choquet ([1]) : Pour tout x de K, il existe dans M_x au moins une mesure portée par P, qui est un G_δ non vide.

On démontre, dans le cas présent :

Théorème 1. — *a. Pour tout x de* K *et toute f de $\mathcal{C}$, $\lambda W^\lambda f(x)$ tend vers une limite $\hat{f}(x)$ lorsque λ augmente indéfiniment.*

b. La mesure $f \to \hat{f}(x)$ est l'unique mesure de M_x portée par P.

La partie *a* a déjà été démontrée par une autre voie [*voir* ([2]) et ([3])].

On peut en déduire les conséquences suivantes :

Corollaire 1. — *Le dual de* H *est réticulé pour son ordre naturel.*

Corollaire 2. — *Pour que x appartienne à* P, *il faut et il suffit que, pour toute f de $\mathcal{C}$, on ait $f(x) = \hat{f}(x)$.*

La considération du cône des fonctions f telles que $\hat{f} \leqq f$ permet de montrer :

Théorème 2. — *La mesure $f \to \lambda W^\lambda f(x)$ est portée par* P.

Corollaire 1. — *Pour que $W^\lambda f$ soit nulle, il faut et il suffit que f soit nulle sur* P.

Corollaire 2. — *Le sous-espace vectoriel noyau de l'opérateur W^λ est un idéal de l'algèbre $\mathcal{C}$.*

Corollaire 3. — *Si $W^\lambda f$ a un maximum > 0, ce maximum est atteint en au moins un point de* P, *où f est $\geqq 0$.*

2. Pour toute f de $\mathcal{C}$ se trouve définie une fonction $\hat{f}$, limite simple de $\lambda W^\lambda f$; cette limite n'est pas nécessairement continue (*voir* à la fin de cette Note); nous allons caractériser le cas où, pour toute f continue, $\hat{f}$ est aussi continue.

Rappelons qu'il existe un semi-groupe $\{P_t\}_{t\geq 0}$ d'opérateurs sous-markoviens sur K tels que, pour toute f de $\mathcal{C}$ et tout x de K on ait

$$P_0 f = \hat{f},$$

$$W^\lambda f(x) = \int_0^\infty e^{-\lambda t} P_t f(x)\, dt \quad [\textit{voir}\ (^2)\ \text{et}\ (^3)].$$

On peut établir le résultat suivant :

Théorème 3. — *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(A) *Pour toute f continue, $\hat{f}$ est continue;*

(B) *La frontière de Choquet* P *est un sous-ensemble fermé de* K;

(C) $\lambda W^\lambda f$ *converge uniformément vers* $\hat{f}$ *lorsque* λ *tend vers l'infini* ($f \in \mathcal{C}$);

(D) *Le semi-groupe* P_t *est fortement continu, sur* $\mathcal{C}$.

C'est l'implication (B) $\Rightarrow$ (A) qui est la plus délicate à démontrer. A cet effet, on pose

$$\underline{f}(x) = \sup h(x) \quad (h \leq f \text{ sur P},\ h \in \text{H}); \qquad \overline{f}(x) = \inf h(x) \quad (h \geq f \text{ sur P},\ h \in \text{H}).$$

Le résultat d'unicité (théorème 1) et le fait que P est fermé entraînent que l'intervalle $[\underline{f}(x), \overline{f}(x)]$ se réduit au point $\hat{f}(x)$; donc $\hat{f}$ est à la fois semi-continue inférieurement et supérieurement.

Lorsque les conditions du théorème 3 sont vérifiées, on a, en outre :

Corollaire 1. — *L'espace* $\overline{\text{H}}$ *est isomorphe à l'espace des fonctions continues sur* P.

Corollaire 2. — *Les opérateurs* W^λ *induisent sur le compact* P *des noyaux de Hunt.*

3. Étude d'un exemple où P n'est pas fermé. — Soit E l'espace somme des trois demi-axes $D_1 =]-\infty, a]$, $D_2 =]-\infty, b]$, $D_3 = [c, +\infty[$. On supposera les abscisses a, b, c nulles. Soit K le compactifié d'Alexandroff de E, et soit α le point à l'infini de E. Soit f continue sur K et soit f_i sa restriction à D_i. Si f est nulle en α, on pose

$$W^\lambda f(x) = \begin{cases} e^{-(\lambda+1)x} \displaystyle\int_{-\infty}^{x} e^{(\lambda+1)u} f_1(u)\, du & (x \in D_1), \\ e^{-(\lambda+1)x} \displaystyle\int_{-\infty}^{x} e^{(\lambda+1)u} f_2(u)\, du & (x \in D_2), \\ e^{-(\lambda+1)x} \displaystyle\int_{-\infty}^{0} e^{(\lambda+1)u} \frac{f_1(u) + f_2(u)}{2}\, du + e^{-(\lambda+1)x} \displaystyle\int_{0}^{x} e^{(\lambda+1)u} f_3(u)\, du & (x \in D_3). \end{cases}$$

Si f n'est pas nulle en α, on pose

$$W^\lambda f = W^\lambda(f - f(\alpha)) + \frac{f(\alpha)}{\lambda}.$$

On vérifie alors que $f = \hat{f}$ partout, sauf en c, où

$$\hat{f}(c) = \frac{1}{2}[f(a) + f(b)];$$

$P = K - \{c\}$ n'est donc pas fermé.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) G. CHOQUET, *Séminaire de Théorie du potentiel*, Paris, 6e année, 1961-1962, exposé no 8.

(2) G. LION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3621.

(3) D. RAY, *Ann. Math.*, 70, 1959, p. 43-72.

(*Département de Mathématiques, Faculté des sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les solutions de certaines équations différentielles opérationnelles du second ordre dans un espace de Hilbert.* Note de M. **Michel Artola**, présentée par M. Jean Leray.

Après avoir obtenu un théorème d'existence et d'unicité qui est nouveau, l'auteur étudie un problème de comportement des solutions pour $t \to +\infty$ et applique les résultats acquis à un problème singulier.

1. Les notations sont celles de M. J. L. Lions [1] : On se donne deux espaces de Hilbert complexes V, H (séparables), avec $V \subset H$ algébriquement et topologiquement, V étant dense dans H (si $|v|$, resp. $\|v\|$, désigne la norme de v dans H, resp. dans V, il existe $k > 0$ tel que pour tout $v \in V$ on ait $|v| \leq k \|v\|$). Si X est un espace de Banach complexe, on désigne par $L^p_{[a,b;X]}$, $1 \leq p < +\infty$ l'espace des (classes de) fonctions de puissance p sommable à valeurs dans X. Pour tout $\tau \geq 0$, on se donne une forme sesquilinéaire $b(\tau; u, v)$ continue sur $V \times V$ et l'on fait les hypothèses :

(I.1)

1° $b(\tau; u, v) = \overline{b(\tau; v, u)}$ (condition d'hermiticité) ;

2° Pour tout $t > 0$, il existe $\beta(t) > 0$ tel que pour tout $v \in V$, on ait :

$$b(\tau; v, v) \geq \beta(t) \|v\|^2 \quad \text{pour } \tau \in [0, t]$$

(condition de V-ellipticité) ;

3° Pour tout $(u, v) \in V \times V$ l'application $\tau \to b(\tau; u, v)$ est une fois différentiable et il existe $\mu(t) > 0$ tel que pour tout $u, v \in V$ on ait :

$$|b'(\tau; u, v)| \leq \mu(t) \|u\| . |v| \quad \text{pour } \tau \in [0, t].$$

On désigne par $B(\tau)$ l'opérateur non borné auto-adjoint de domaine $D(\tau)$ dense dans H (et dans V) défini par $b(\tau; u, v)$ (*cf.* Lions).

Théorème I. — *On suppose les hypothèses* (I.1) *satisfaites. Alors pour tout* $t > 0$ *et étant donnés :* $u_0 \in D(0)$, $u_1 \in V$, $\tau \to f(\tau)$ *application de* $[0, t]$ *dans* H, *une fois continuement différentiable avec* f, $f' \in L^2_{[0,t;H]}$, *il existe* $\tau \to u(\tau)$ *application unique de* $[0, t]$ *dans* V *qui pour chaque* $\tau \in [0, t]$ *est telle que* $u(\tau) \in D(\tau)$ *et vérifie*

$$B(\tau)[u(\tau)] + u''(\tau) = f(\tau) \qquad (u(0) = u_0,\ u'(0) = u_1),$$

avec u, $u' \in L^2_{[0,t;V]}$, $u'' \in L^2_{[0,t;H]}$.

Pour montrer l'unicité, on utilise, comme dans [1], une méthode due à Ladyzenskaya. Pour l'existence, on se sert, en l'adaptant, d'une méthode de Galerkine (*cf.* Lions). On obtient, en outre,

$$u \in L^\infty_{[0,t;V]}, \qquad u' \in L^\infty_{[0,t;H]}.$$

2. On suppose que pour $\tau \geq t_0 > 0$, $b(\tau; u, v) = \tau^\rho a(\tau; u, v)$ pour tout $u, v \in V$, ρ étant réel; les hypothèses faites sur $a(\tau; u, v)$ sont :

(II.1) Les hypothèses (I.1) avec les modifications suivantes :
a. Dans 2°, $\beta(t)$ est remplacé par α constante > 0, indépendante de t;
b. Dans 3°, l'inégalité vérifiée par $b'(\tau; u, v)$ est remplacée par :
Pour chaque $\tau \in [t_0, +\infty[$, il existe $C_1(\tau) > 0$, avec

$$\sup_{\tau \geq t_0} C_1(\tau) = \Gamma_1 < +\infty$$

tel que, pour tout $u, v \in V$ on ait

$$|a'(\tau; u, v)| \leq \frac{C_1(\tau)}{k} \|u\| . |v|.$$

Si $A(\tau)$ désigne l'opérateur auto-adjoint, non borné, défini par $a(\tau; u, v)$, pour tout $\tau \geq t_0$ on a $B(\tau) = \tau^\rho A(\tau)$ et le domaine de $B(\tau)$ est $D(\tau)$ celui de $A(\tau)$; le théorème I permet d'affirmer l'existence d'une application $\tau \to u(\tau)$, unique, $u(\tau) \in D(\tau)$ pour chaque $\tau \geq t_0$ et vérifiant :

$$\text{(II.2)} \qquad \begin{cases} \tau^\rho A(\tau)[u(\tau)] + u''(\tau) = f(\tau); \\ u(t_0) = u_0 \in D(t_0) \quad \text{donné}, \qquad u'(t_0) = u_1 \in V \quad \text{donné}, \end{cases}$$

avec $u, u' \in L^2_{[t_0, t; V]}$, $u'' \in L^2_{[t_0, t; H]}$, où f est donnée comme dans I avec $f, f' \in L^2_{[t_0, +\infty; H]}$.

Théorème II. — *Si $a(t; u, v)$ satisfait aux conditions* (II. 1), *la solution $u(t)$ de* (II. 2) *est à croissance lente à l'infini dans* V.

Plus précisément, il existe $t_1 > t_0$, une constante $M(t_1) > 0$ (dépendant de t_1 et de la solution considérée), un réel $\delta \geq 0$, tels que pour tout $t \geq t_1$ on ait $\|u(t)\| \leq M(t_1)\, t^\delta$. On peut préciser δ suivant les valeurs de ρ :

$$\text{si } \rho \geq 0: \quad \delta = \begin{cases} 1 + \dfrac{\Gamma_1}{2\alpha} \\ 1 \quad \text{si } C_1(t) = O\left(\dfrac{1}{t}\right) \end{cases}; \qquad \text{si } \rho < 0: \quad \delta = \begin{cases} 1 + \frac{1}{2} \sup\left[\dfrac{\Gamma_1}{\alpha}, -\rho\right] \\ 1 + \dfrac{-\rho}{2} \quad \text{si } \lim\limits_{t = +\infty} C_1(t) = 0. \end{cases}$$

On peut obtenir des majorations plus fines, moyennant $t.f \in L^2_{[t_0, +\infty; H]}$

$$\text{si } \rho \geq 0: \quad \delta = \begin{cases} \dfrac{\Gamma_1}{2\alpha} \\ 0 \quad \text{si } C_1(t) = O\left(\dfrac{1}{t}\right) \end{cases}; \qquad \text{si } \rho < 0: \quad \delta = \begin{cases} \frac{1}{2} \sup\left[\dfrac{\Gamma_1}{\alpha}, -\rho\right] \\ -\dfrac{\rho}{2} \quad \text{si } \lim\limits_{t = +\infty} C_1(t) = 0. \end{cases}$$

Le théorème II admet le corollaire suivant utile dans III :

Corollaire. — *Si $\rho \geq 0$ (resp. $\rho < 0$),*

$$\frac{|a'(t, u, u)|}{\|u\|^2} = O\left(\frac{1}{t^2}\right) \quad \left[\text{resp. } o\left(\frac{1}{t}\right)\right]$$

pour tout $u \in V$, $t.f \in L^2_{[t_0, +\infty; H]}$; *alors il existe* t_1 *assez grand et* $M(t_1)$ *tels que pour tout* $t \geq t_1$ *on ait* $\|u(t)\| \leq M$ (*resp.* $\|u(t)\| \leq M t^{-\rho/2}$).

3. On se donne une famille de formes sesquilinéaires continues sur $V \times V$, $\lambda(r; u, v)$ satisfaisant à (I. 1) pour $r \in [0, 1]$. $\Lambda(r)$ désigne l'opérateur auto-adjoint non borné défini par $\lambda(r; u, v)$, $\Delta(r)$ son domaine; on se donne : $\xi_0 \in \Delta(1)$, $\xi_1 \in V$ $r \to \varphi(r)$ une application de $r \in]0, 1]$ dans H, une fois continuement différentiable avec $\varphi'(r) \in H$ pour chaque $r \in]0, 1]$. On suppose que, lorsque $r \to 0$, $\varphi(r)$ se comporte comme $\varphi_1(r)/r^\nu$ ($\nu \in \mathbf{R}$), où $\varphi_1(r) \to \varphi_1(0) \neq 0$. Dans ces conditions, on a le :

THÉORÈME III. — 1° *Il existe* $r \to \xi(r)$ *application unique de* $[\eta, 1]$ $(\eta > 0)$ *dans* V, *vérifiant* :

$$\xi''(r) + \frac{\Lambda(r)}{r^\beta}[\xi(r)] = \varphi(r) \qquad (\beta \in \mathbf{R}),$$

avec pour chaque $r \in [\eta, 1]$,

$$\xi(r) \in \Delta(r), \qquad \xi, \quad \xi' \in L^2_{[\eta, 1; V]},$$
$$\xi'' \in L^2_{[\eta, 1; H]}, \qquad \xi(1) = \xi_0, \qquad \xi'(1) = \xi_1.$$

2° *Si* $\nu < 3/2$, *alors lorsque* $r \to +0$, $\|\xi(r)\| \to 0$.

Précisons le 2° : il existe $r_1 \in]0, 1[$, $\delta > 0$, $M > 0$ tels que pour tout $r \in]0, r_1[$, on ait

$$\|\xi(r)\| \leq M . r^\delta \left[\delta = \frac{\beta - 2}{2} \text{ si } \beta < 4, \quad \delta = 1 \text{ si } \beta \geq 4 \right].$$

Ce résultat est intéressant si $\beta > 2$.

(1) J.-L. LIONS, *Équations différentielles opérationnelles et problèmes aux limites* (*Die grundlehren der Mathematischen Wissenschaften*, Springer, Berlin, 1961).

(*Département de Mathématiques,*
20, *cours Pasteur, Bordeaux, Gironde.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Majorations* L^2 *générales pour les polynomes différentiels.* Note (*) de M. **François Trèves**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note contient deux résultats : une majoration L^2 valable dans tout ouvert convexe, pour tout opérateur différentiel linéaire à coefficients constants, avec des fonctions-poids à croissance arbitraire à la frontière; l'interprétation en termes d'une inégalité L^2 du prolongement à C^n de la relation $\tilde{Q}(\xi) \leqq C\tilde{P}(\xi)$. Des résultats analogues au deuxième ont été donnés par Hörmander ([2]) dans le cas d'un ouvert borné.

Notations habituelles en théorie des équations aux dérivées partielles linéaires. Nous partons de l'inégalité suivante, valable pour tout polynome $P(X)$ à n indéterminées, de degré $\leqq m$, pour tout $t \geqq 0$, pour toute fonction $\varphi \in C_0^\infty(R^n)$,

$$\sum_{p\in N^n} t^{|p|}\int e^{t|x|^2}|P^{(p)}(D)\,\varphi(x)|^2\,dx \leqq C(m, n)\int e^{t|x|^2}|P(D)\,\varphi(x)|^2\,dx. \tag{1}$$

Nous désignons par N^n l'ensemble des vecteurs à n composantes entières $\geqq 0$. Pour une démonstration de (1), *voir* [([1]), chap. IV, § 2].

1. Majorations globales dans les ouverts convexes de R^n.

Théorème 1. — *Soient* Ω *un ouvert convexe de* R^n, g *une fonction continue* > 0 *dans* Ω. *Il existe une fonction continue* h *dans* Ω *telle que* $h \geqq g$ *et qu'on ait, pour tout polynome* $P(X)$ *de degré* $\leqq m$ *et toute fonction* $\varphi \in C_0^\infty(\Omega)$:

$$\sum_{p\in N^n}\int h(x)\,|P^{(p)}(D)\,\varphi(x)|^2\,dx \leqq C(m, n)\int h(x)\,|P(D)\,\varphi(x)|^2\,dx, \tag{2}$$

où $C(m, n)$ *est la même constante qu'en* (1) (et ne dépend que de m et n).

Démonstration. — Soit $\{U_k\}$ $(k = 0, 1, \ldots)$ une suite d'ouverts convexes *bornés*, de réunion Ω, tels que $\overline{U}_k \in U_{k+1}$ pour tout k. Posons $M_k = \sup_{x\in \overline{U}_{k+1}} g(x)$. Nous construisons une suite de fonctions $\{h_k\}$ ainsi :

$$h_0(x) = M_0 \exp|x|^2$$

et, pour $k \geqq 1$,

$$h_k(x) = M_k \sum_{j=1}^{J_k} \exp\{-t_k^2(B_k^j - |x - x_k^j|^2)\},$$

où les nombres t_k, R_k^j, J_k et les points x_k^j vont être définis maintenant. Notons $B(x, R)$ la boule fermée de rayon R et de centre x. L'intérieur de chaque $B(x_k^j, R_k^j)$ contient $\overline{U}_{k-1}$; l'intersection des boules $B(x_k^j, R_k^j)$ $(j = 1, \ldots, J_k)$ est contenue dans U_k. Alors $t_k > 0$ est choisi assez grand pour qu'on ait $h_k(x) \leqq 1/2^k$ dans U_{k-1}; il est clair qu'on a $h_k(x) \geqq M_k$

dans $\bigcap U_k$. La série $\sum_{k=0}^{+\infty} h_k$ converge uniformément sur chaque compact de Ω. Comme (2) est une conséquence évidente de (1) si l'on remplace h par h_k, (2) est vraie aussi lorsqu'on prend h égale à la somme des h_k.

Le théorème 1 a les conséquences immédiates suivantes : si $P(D) \neq 0$,

$$P(D)\, H^s_{loc}(\Omega) \supset H^s_{loc}(\Omega), \quad s \text{ réel},$$

donc

$$P(D)\, \mathcal{D}'^F(\Omega) = \mathcal{D}'^F(\Omega).$$

Ces résultats, bien connus, sont d'habitude obtenus par d'autres méthodes.

2. Comparaison des polynomes différentiels.

Théorème 2. — *Soient* $P(\partial/\partial x)$, $Q(\partial/\partial x)$ *deux polynomes différentiels d'ordre* $\leq m$ *sur* R^n, f *un polynome réel du second degré dont la partie homogène de degré 2 est positive définie. Soit* λ *le minimum de cette partie homogène sur la sphère unité de* R^n, *et soit* τ *un nombre* > 0. *Considérons les deux inégalités :*

$$(3) \qquad |Q(i\xi - \tau \operatorname{grad} f(y))|^2 \leq C \sum_{p \in N^n} \tau^{|p|} |P^{(p)}(i\xi - \tau \operatorname{grad} f(y))|^2;$$

$$(4) \qquad \int e^{2\tau f(x)} \left| Q\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi(x) \right|^2 dx \leq C' \int e^{2\tau f(x)} \left| P\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi(x) \right|^2 dx.$$

Si (3) *est vraie pour tout* $y \in \Omega$ *et tout* $\xi \in R^n$, *alors* (4) *est vraie pour toute fonction* $\varphi \in C_0^\infty(\Omega)$. *Dans ce cas, la constante* C' *dépend de* m, n, λ *et* C.

Réciproquement, supposons que τ *soit* ≥ 1 *et que* (4) *soit vraie pour toute* $\varphi \in C_0^\infty(\Omega)$. *Alors, quel que soit* $\rho > 0$, (3) *est vraie pour tout* $y \in \Omega$ *dont la distance à la frontière de* Ω *est* $> \rho$, *et pour tout* $\xi \in R^n$, *avec une constante* C *qui ne dépend que de* m, n, λ, C', ρ.

Démonstration. — (3) *implique* (4). On se ramène de suite au cas où $f(x) = |x|^2/2$, de manière que grad $f(y) = y$. On multiplie les deux côtés de (3) par $|\hat{\varphi}(\xi)|^2$,

$$\varphi \in C_0^\infty(R^n), \qquad \hat{\varphi}(\xi) = \int e^{-i\langle x, \xi\rangle} \varphi(x)\, dx,$$

on intègre par rapport à ξ et l'on applique l'identité de Plancherel, d'où

$$\int \left| Q\left(\frac{\partial}{\partial x} - \tau y\right) \varphi(x) \right|^2 dx \leq C \sum_p \tau^{|p|} \int \left| P^{(p)}\left(\frac{\partial}{\partial x} - \tau y\right) \varphi(x) \right|^2 dx.$$

On remplace $\varphi(x)$ par $\varphi(x) \exp(-\frac{\tau}{2}|x-y|^2 + \frac{\tau}{2}|x|^2)$, en supposant maintenant que φ a son support dans la boule $\{x : |x-y| \leq 1/\sqrt{\tau}\}$. Ceci donne aussitôt

$$(5) \qquad \int e^{\tau |x|^2} \left| Q\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi(x) \right|^2 dx \leq C e \sum_p \tau^{|p|} \int e^{\tau |x|^2} \left| P^{(p)}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi(x) \right|^2 dx.$$

Il faut ensuite passer du local au global. Pour cela, on utilise une partition de l'unité $\{g^i(x, \tau)\}$ dans $C_0^\infty(R^n)$, qui a les propriétés suivantes : 1° le diamètre du support de chaque g^i est $\leq 1/\sqrt{\tau}$; 2° pour chaque i, il y a au plus ν indices $i' \neq i$ tels que supp $g^i \cap$ supp $g^{i'} \neq 0$; l'entier ν ne dépend que de n; 3° pour chaque p.

$$\sum_i \left| \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^p g^i(x; \tau) \right|^2 \leq C_p \tau^{-|p|}.$$

Si $\varphi \in C_0^\infty(\Omega)$, pour tout i il existe $y \in \Omega$ tel que

$$\operatorname{supp} g^i \varphi \subset \{x; |x - y| < 1/\sqrt{\tau}\}.$$

On en déduit (5) avec $g^i\varphi$ au lieu de φ, et de là, en utilisant les propriétés 2° et 3° des fonctions g^i, on en tire (5) pour φ (en augmentant C). Il suffit ensuite d'appliquer (1).

(4) *implique* (3). On peut encore supposer que $f(x) = |x|^2/2$. Supposons que la distance de $y \in \Omega$ à $\partial\Omega$ soit $> \rho$. On choisit, dans (4),

$$\varphi(x) = u(\sqrt{\tau}(x - y)) \exp\left\{ i\langle x, \xi\rangle + \frac{\tau}{2}(|x - y|^2 - |x|^2) \right\},$$

où supp $u \subset \{x; |x| < \rho\}$ (nous utilisons ici le fait que $\tau \geq 1$). On déduit facilement (3) de ce que la forme quadratique

$$(\zeta_p)_{|p| \leq m} \to \sum_{p,q} \zeta_p \bar{\zeta}_q \int \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^p u(x) \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^q \overline{u(x)}\, dx$$

est définie positive.

Corollaire. — *On a* $\tilde{Q}(\zeta) \leq C\tilde{P}(\zeta)$ *pour tout* $\zeta \in C^n$ *si et seulement si, pour toute* $\varphi \in C_0^\infty(R^n)$,

$$\int e^{|x|^2} \left| Q\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi(x) \right|^2 dx \leq C' \int e^{|x|^2} \left| P\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi(x) \right|^2 dx.$$

Nous avons utilisé la notation

$$\tilde{P}(\zeta) = \left(\sum_p \left| P^{(p)}(\zeta) \right|^2\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Nous rappelons le résultat d'Hörmander : la fonction $\xi \to \tilde{Q}(\xi)/\tilde{P}(\xi)$ est bornée sur R^n si et seulement si, pour tout ouvert borné $\Omega \in R^n$, il y a une constante C_Ω telle que, pour toute $\varphi \in C_0^\infty(\Omega)$,

$$\int \left| Q\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi(x) \right|^2 dx \leq C_\Omega \int \left| P\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi(x) \right|^2 dx.$$

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) F. Trèves, *Acta Math.*, 101, 1959, p. 1.
(2) L. Hörmander, *Math. Scand.*, 6, 1958, p. 213-225.

(Department of Mathematics, Purdue University, Lafayette, Indiana 47907, Etats-Unis.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations conformes des variétés riemanniennes compactes.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Sous des hypothèses d'analyticité, on démontre une conjecture de Lichnerowicz : si le plus grand groupe connexe de transformations conformes d'une variété riemannienne compacte, de dimension ≥ 3, n'est pas compact, la variété est globalement conforme à une sphère.

1. *Notations.* — V est une variété riemannienne C^∞, de dimension n, de métrique g. La dérivation covariante définie par g est ∇. Si S et T sont deux tenseurs d'ordre p sur V, leur produit scalaire local est

$$(S, T) = \frac{1}{p!} S_{\alpha_1 \ldots \alpha_p} T^{\alpha_1 \ldots \alpha_p}.$$

On note $|S|^2 = (S, S)$. La dérivation de Lie par rapport au vecteur X de V est $\mathcal{L}(X)$. La composante connexe du plus grand groupe de transformations conformes (resp. isométries) de V est $C_0(V)$ [resp. $I_0(V)$]. On sait ([1]) que $C_0(V)$ est un groupe de Lie et que, si V est compacte, $I_0(V)$ est compact. Si G est un groupe de Lie, $\underline{G}$ est son algèbre de Lie.

On sait ([2]) que $\xi \in \underline{C_0}(V)$ équivaut à

$$\mathcal{L}(\xi)\, g = -\frac{2}{n} \delta\xi . g.$$

Autrement dit, pour tout vecteur Y de V :

$$(1) \qquad (\nabla_Y \xi, Y) = -\frac{1}{n} (Y, Y)\, \delta\xi.$$

Si $n > 2$, le tenseur de Weyl $W^\alpha{}_{\beta\gamma\delta}$ de V est défini, en coordonnées locales, par

$$W_{\alpha\beta\gamma\delta} = R_{\alpha\beta\gamma\delta} + \frac{1}{n-2}[R_{\beta\gamma} g_{\alpha\delta} - R_{\beta\delta} g_{\alpha\gamma} + R_{\alpha\delta} g_{\beta\gamma} - R_{\alpha\gamma} g_{\beta\delta}]$$
$$- \frac{1}{(n-1)(n-2)} R (g_{\beta\gamma} g_{\alpha\delta} - g_{\beta\delta} g_{\alpha\gamma})$$

et

$$W^\alpha{}_{\beta\gamma\delta} = g^{\alpha\rho} W_{\rho\beta\gamma\delta}.$$

2. *Une définition.* — On appelle déformation conforme de V la substitution $g \to e^{2\rho} g$, où ρ est une fonction C^∞ définie sur V. Si $\xi \in \underline{C_0}(V)$, on a :

$$(2) \qquad \mathcal{L}(\xi)\,[e^{2\rho} g] = \mathcal{L}(\xi)\, e^{2\rho} g + e^{2\rho} \mathcal{L}(\xi)\, g = 2\left(-\frac{1}{n}\delta\xi + \mathcal{L}(\xi)\,\rho\right) e^{2\rho} g.$$

Cela montre que $C_0(V)$ est invariant par déformation conforme de V. Il n'en est pas de même de $I_0(V)$, car $\mathcal{L}(\xi)\, g = 0$ n'entraîne $\mathcal{L}(\xi)\,[e^{2\rho} g] = 0$ que si ρ est invariant par ξ. Cela conduit à la définition suivante : Un groupe

de transformations conformes de V est réductible à un groupe d'isométries s'il existe une déformation conforme de V le transformant en un groupe d'isométries.

3. Théorème [Lichnerowicz ([3])]. — *Soit* V *une variété riemannienne compacte :* $C_0(V)$ *est réductible à un groupe d'isométries si et seulement s'il est compact.*

Preuve. — Si $C_0(V)$ est réductible à un groupe d'isométries, ce dernier est maximal, car tout groupe d'isométries est contenu dans $C_0(V)$. Mais le plus grand groupe d'isométries d'une variété compacte est compact, $C_0(V)$ est donc compact.

Réciproquement, supposons $C_0(V)$ compact. Substituons à la métrique initiale g une métrique conforme obtenue en prenant la moyenne des transformés par $C_0(V)$ de g au moyen de la mesure de Haar de $C_0(V)$.

Pour cette nouvelle métrique, V admet $C_0(V)$ comme groupe d'isométries.

4. *Conjecture.* — On se propose d'étudier la conjecture suivante : Soit V une variété riemannienne compacte, de dimension ≥ 3, si $C_0(V)$ n'est pas compact, V est globalement conforme à une sphère.

5. Lemme 1. — *Sous les hypothèses de la conjecture, il existe un sous-groupe fermé* S *à un paramètre de* $C_0(V)$, *isomorphe à* R, *non réductible à un groupe d'isométries, et qui possède au moins un point fixe.*

Preuve. — $C_0(V)$ est un groupe de Lie; c'est donc un groupe métrique séparable, localement compact, non compact, de dimension > 0. D'après Montgomery-Zippin ([4]), il contient un sous-groupe fermé S, isomorphe au groupe additif R des réels. Montrons par l'absurde que S n'est pas réductible à un groupe d'isométries. Sinon, il appartiendrait à un groupe maximal d'isométries de V; un tel groupe est compact, la fermeture de S serait donc compacte. Mais S est fermé, donc S serait compact et ne pourrait être isomorphe à R. Montrons par l'absurde que S a des points fixes.

Soit $\xi \in S$; si S n'avait pas de point fixe, $|\xi|$ ne s'annulerait pas. En prenant $Y = \xi$ dans (1), on aurait donc

$$\mathcal{L}(\xi)\,|\xi| = -\frac{1}{n}|\xi|\,\delta\xi. \tag{3}$$

En posant $\rho = -\operatorname{Log}|\xi|$, on aurait donc

$$-\frac{1}{n}\delta\xi + \mathcal{L}(\xi)\,\rho = 0.$$

D'après (2), cela impliquerait $\mathcal{L}(\xi)\,(|\xi|^{-2} g) = 0$, S serait donc réductible à un groupe d'isométries.

6. D'après Yamabe ([5]), pour dim $V \geq 3$, il existe sur V compacte une métrique conforme à la métrique initiale et de courbure scalaire R constante. C'est cette métrique que nous adoptons définitivement.

Plaçons-nous sous les hypothèses de la conjecture. Nous allons étudier les points fixes du sous-groupe S du lemme 1.

LEMME 2. — *Soit* W *le tenseur de Weyl de* V (dim V $\geq$ 3). *Si* $\xi \in \underline{C}_0(V)$, *alors* $|\xi|^4 (W, W)$ *est constant le long de chaque orbite de* ξ.

Preuve. — Puisque $\xi \in \underline{C}_0(V)$, W est invariant par ξ, donc

$$\mathcal{L}(\xi)(W, W) = (\mathcal{L}(\xi) W, W) + \frac{4}{n}\delta\xi(W, W) = \frac{4}{n}\delta\xi(W, W).$$

Multiplions les deux membres de cette relation par $|\xi|^4$, les deux membres de (3) par $4|\xi|^3(W, W)$, et ajoutons membre à membre. Il vient

$$\mathcal{L}(\xi)[(\xi)^4 (W, W)] = 0.$$

LEMME 3. — *Sous les hypothèses de la conjecture, soient* O *un point fixe du sous-groupe* S *du lemme* 1, $\xi \in \underline{S}$. *Si en* O, $\delta\xi \neq 0$, *alors :*

1° O *est un point fixe isolé de* $\underline{S}$.

2° *Il existe un voisinage de* O *recouvert par des orbites de* S *issues de* O, *et sur lequel* W = 0.

Preuve. — La continuité de $\delta\xi$ assure l'existence d'un voisinage U de O où $\delta\xi \neq 0$. Il existe une boule B (au sens de la métrique) de centre O, contenue dans U, et dont chaque point est atteint une fois et une seule par les géodésiques issues de O. Soient s la longueur d'un arc OM de géodésique issu de O, u son vecteur unitaire tangent orienté de O vers M. En prenant Y = u, (1) donne $(\nabla_u \xi, u) = -(1/n)\,\delta\xi$. Mais $\nabla_u u = 0$, $\nabla_u = d/ds$, donc

$$\frac{d}{ds}(u, \xi) = -\frac{1}{n}\delta\xi. \tag{4}$$

Si, pour fixer les idées, $\delta\xi$ est positif sur U, il existe un nombre a tel que $\delta\xi \geq a > 0$ sur B. Comme en O : $(u, \xi) = 0$, (4) entraîne $(u, \xi) < 0$ sur B $- \{0\}$. Par suite, $\xi \neq 0$ sur B $- \{0\}$, et O est un point fixe isolé de ξ.

Soit $x \in \partial$B. Puisqu'en x : $(u, \xi) < 0$, l'orbite γ de ξ issue de x pénètre dans B. (4) montre que γ ne peut sortir de B sans que $|\xi|$ s'annule sur γ, autrement dit, sans que γ ne passe par O. Si γ ne passait pas par O, γ resterait donc dans B. Mais alors, en désignant par σ l'arc de γ compté à partir de x, (3) s'écrit $(d/d\sigma)|\xi| = -(1/n)\,\delta\xi$. Puisque dans B : $\delta\xi \geq a > 0$, on en tirerait par intégration : $(a/n)\,\sigma \leq |\xi|_x$. La longueur de γ serait donc bornée, contrairement au fait que γ ne porte pas de point fixe et que S est un groupe global (V compacte). Ainsi, toutes les orbites de ξ s'appuyant sur B, passent par O. D'après le lemme 2, $|\xi|^4 (W, W) =$ Cte sur une orbite. La constante est nulle car $\xi = 0$ en O. Par suite, $|\xi|^4 (W, W) = 0$ sur B, et comme $|\xi| \neq 0$ sur B $- \{0\}$, W = 0 sur B.

LEMME 4. — *Sous les hypothèses de la conjecture, si* S *est le sous-groupe du lemme* 1, $\xi \in \underline{S}$, *on ne peut avoir* $\delta\xi = 0$ *en un point fixe.*

Preuve. — On a vu qu'on pouvait supposer R constante.

D'après Lichnerowicz [3], $\delta\xi$ vérifie alors

$$\Delta\delta\xi = \frac{R}{n-1}\delta\xi.$$

C'est une équation linéaire, elliptique, à coefficients C^∞. D'après Aronszajn [6], ses solutions $\delta\xi$ ne peuvent posséder de zéro d'ordre infini sans s'annuler identiquement. Mais S n'est pas réductible à un groupe d'isométries, donc $\delta\xi \not\equiv 0$. Ainsi O est au plus un zéro d'ordre fini de $\delta\xi$. Il existe donc un voisinage U de O sur lequel $\{x \mid (\delta\xi)_x \neq 0\}$ est dense. Un raisonnement classique, analogue à celui du lemme 3, montre alors qu'il existe un voisinage B de O recouvert par des orbites de ξ issues de O. Le raisonnement du lemme 3 montre aussi que $|\xi|^4(W, W) = 0$ sur B. Mais ξ ne peut s'annuler sur un ouvert, sinon $\delta\xi$ serait nul sur cet ouvert, et aurait donc des zéros d'ordre infini. Par suite, $W = 0$ sur B.

B est conformément plat et, quitte à le réduire, on peut le supposer difféomorphe à R^n. Il existe donc une métrique h, conforme à la métrique initiale g, dans laquelle B est euclidien. ξ induit sur B, métrisé par h, un groupe local T à un paramètre de transformations conformes dont O est un point fixe. Puisque B, métrisé par h, est euclidien, que $\dim B = n \geqq 3$, la divergence $-\overset{*}{\delta}\xi$ de ξ (dans la métrique h) est égale à une constante K (par exemple : P. Eisenhart, *Riemannian geometry*).

Raisonnons par l'absurde et supposons que dans la métrique g, au point O : $\xi = 0$, $\delta\xi = 0$. D'après (2), on aurait encore, dans la métrique conforme h : $\xi = 0$, $\overset{*}{\delta}\xi = 0$. Ainsi K, donc $\overset{*}{\delta}\xi$, serait nulle. T serait un groupe local d'isométries, de point fixe O. Les orbites de ξ ne pourraient donc passer par O, contrairement à ce que nous avons montré antérieurement. Ainsi $\delta\xi \neq 0$ en O.

7. Théorème. — *Soit* V *une variété riemannienne analytique, compacte, simplement connexe, de dimension* $\geqq 3$. *Si* $C_0(V)$ *n'est pas compact,* V *est globalement conforme à une sphère.*

Preuve. — Sous nos hypothèses, on peut appliquer les lemmes précédents. Il en résulte que $W = 0$ sur un ouvert de V. Mais V est analytique, donc $W = 0$. Puisque V est conformément plate et simplement connexe, elle est globalement conforme à une sphère [7].

Nous nous affranchirons ultérieurement des hypothèses d'analyticité et et simple connexité.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) S. Kobayashi et K. Nomizu, *Foundations of differential geometry*, Interscience, n° 15, vol. 1, New-York.
(2) A. Lichnerowicz, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, Paris.
(3) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 697.
(4) Montgomery-Zippin, *Ann. Math.*, 53, 1951, p. 298-326.
(5) H. Yamabe, *Osaka Math. J.*, 12, 1960, p. 21-37.
(6) N. Aronszajn, *J. Math. pures et appl.*, 36, 1957, p. 235-249.
(7) N. Kuiper, *Ann. Math.*, (2), 50, 1949, p. 916-924.

(3, *rue Victor-Basch, Montrouge, Seine.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Champs invariants de p-plans sur un espace homogène.* Note (*) de M. **Philippe Tondeur**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Conditions nécessaires et suffisantes pour qu'un champ invariant de p-plans sur un espace homogène soit complètement intégrable. Application au problème d'intégrabilité d'une structure presque complexe invariante sur un espace homogène.

Soit $M = G/H$ l'espace homogène d'un groupe de Lie G et d'un sous-groupe fermé $H \subset \underline{G}$. Notons $p : G \to G/H$ la projection canonique, e l'élément neutre de G et $x_0 = p(e)$. Soit W un sous-espace de l'espace tangent $T_{x_0}(M)$.

Définition. — Un relèvement W^* de W est un sous-espace de l'algèbre de Lie $\underline{G}$ de G satisfaisant aux conditions $H \cap W^* = \{0\}$ et $p_* W^* = W$, où $p_* : \underline{G} \to T_{x_0}(M)$ désigne l'application linéaire tangente de p au point e.

Un champ invariant $\mathcal{W}$ de p-plans sur $M (p \leqq \dim M)$, est la donnée d'un sous-espace $\mathcal{W}_x \subset T_x(M)$ de dimension p pour tout $x \in M$ et satisfaisant à

$$(1) \qquad (\mu_g)_{*x} \mathcal{W}_x \subset \mathcal{W}_{\mu_g(x)} \quad \text{pour tout } g \in G,\ x \in M.$$

$\mu_g : M \to M$ désigne le difféomorphisme défini par $g \in G$ et $(\mu_g)_{*x} : T_x \to T_{\mu_g(x)}$ l'application linéaire tangente induite au point x.

Théorème 1. — *Soit* $\mathcal{W}$ *un champ invariant de p-plans sur l'espace homogène* G/H. *Alors* $\mathcal{W}$ *est analytique.* $\mathcal{W}$ *est complètement intégrable si et seulement si un relèvement* $W^* \subset \underline{G}$ *de* $W = \mathcal{W}_{x_0}$ *satisfait à la condition* $p_*[W^*, W^*] \subset W$. *Si un relèvement de* W *satisfait à cette condition, tout relèvement de* W *y satisfait.*

Supposons G/H réductif par rapport à une décomposition

$$(2) \qquad \underline{G} = \underline{H} \oplus N.$$

C'est-à-dire N est un complément de $\underline{H}$ satisfaisant à $[\underline{H}, N] \subset N$. Alors il y a un relèvement naturel de $W \subset T_{x_0}(M)$, à savoir le sous-espace unique $W^* \subset N$ qui se projette sur W par p_*. Désignons par X_N la projection d'un élément $X \in \underline{G}$ sur N par rapport à la décomposition (2). Alors le théorème 1 implique le

Corollaire. — *Soit* $\mathcal{W}$ *un champ invariant de p-plans sur l'espace homogène* G/H. *Supposons* G/H *réductif par rapport à la décomposition* (2). *Alors* $\mathcal{W}$ *est complètement intégrable si et seulement si le relèvement naturel* $W^* \subset N$ *de* $\mathcal{W}_{x_0}$ *satisfait à la condition* $[W^*, W^*]_N \subset W^*$. *En particulier, si* G/H *est réductif localement symétrique, c'est-à-dire si* $[N, N] \subset \underline{H}$, *tout champ invariant de plans sur* G/H *est complètement intégrable.*

Cet énoncé est démontré dans (3) et (4) en faisant usage de la connexion canonique sur G/H. Le théorème 1 montre que cela n'est pas essentiel.

Théorème 2. — *Soit* $\underline{G}$ *une algèbre de Lie,* $\underline{H}$ *une sous-algèbre,* $p_* : \underline{G} \to \underline{G}/\underline{H}$ *la projection canonique et* $W \subset \underline{G}/\underline{H}$ *un sous-espace. Alors les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) W *est invariant sous l'action naturelle de* $\underline{H}$ *sur* $\underline{G}/\underline{H}$ *et* $p_*[W^*, W^*] \subset W$ *pour un (et donc pour tout) relèvement* W^* *de* W;

(ii) p_*^{-1} W *est une sous-algèbre de* $\underline{G}$.

L'action naturelle de $\underline{H}$ sur $\underline{G}/\underline{H}$ est l'action définie à partir de la représentation adjointe de $\underline{H}$ dans $\underline{G}$ par passage au quotient.

En combinant les théorèmes 1 et 2, on obtient :

Théorème 3. — *Soit* G/H *un espace homogène. Faisons correspondre à tout champ invariant* $\mathfrak{W}$ *de plans sur* G/H *le sous-espace* $\alpha(\mathfrak{W}) = p_*^{-1} \mathfrak{W}_{x_0} \subset \underline{G}$. α *est une injection dans l'ensemble des sous-espaces de* $\underline{G}$ *contenant* $\underline{H}$. $\mathfrak{W}$ *est complètement intégrable si et seulement si* $\alpha(\mathfrak{W})$ *est une sous-algèbre. Si* H *est connexe,* α *est une bijection de l'ensemble des champs invariants et involutif de plans sur* G/H *sur l'ensemble des sous-algèbres de* $\underline{G}$ *contenant* H.

On peut appliquer les résultats précédents au problème d'intégrabilité d'une structure presque complexe invariante sur G/H. Une telle structure est définie par une application linéaire $J : T_{x_0} \to T_{x_0}$ commutant à la représentation d'isotropie linéaire et ayant la propriété $J^2 = -1$ [Frölicher ([1]), p. 83].

Théorème 4. — *Soit* G/H *un espace homogène muni d'une structure presque complexe invariante. Considérons l'opérateur* $J : T^{\mathbf{C}}_{x_0} \to T^{\mathbf{C}}_{x_0}$ *sur le complexifié* $T^{\mathbf{C}}_{x_0} = T_{x_0} \otimes \mathbf{C}$ *et soient* V *et* W *les sous-espaces propres correspondant aux valeurs propres* i *et* $-i$. *La structure presque complexe est complexe si et seulement si l'une des deux conditions suivantes équivalentes est satisfaite :*

(i) $p_*[V^*, V^*] \subset V$ *pour un (et donc pour tout) relèvement* V^* *de* V *dans l'algèbre complexifiée* $\underline{G}^{\mathbf{C}} = \underline{G} \otimes \mathbf{C}$;

(ii) $p_*^{-1} V \subset \underline{G}^{\mathbf{C}}$ *est un sous-algèbre.*

Ces conditions pour V *sont équivalentes aux conditions correspondantes pour* W.

Ce théorème est à comparer au résultat de Frölicher [([1]), p. 93]. La démonstration se base sur le fait qu'une structure presque complexe est complexe si et seulement si les deux champs de plans complexes définis par les sous-espaces propres (pour les valeurs propres i et $-i$) de l'opérateur presque complexe sont complètement intégrables.

Si l'espace homogène G/H est réductif, la condition (i) du théorème 4 peut être mise sous une forme plus simple et l'on obtient le

Corollaire. — *Soit* G/H *un espace homogène, réductif par rapport à la décomposition* (2), *et muni d'une structure presque complexe invariante. Soient* V *et* W *les sous-espaces propres de l'opérateur* $J : T^{\mathbf{C}}_{x_0} \to T^{\mathbf{C}}_{x_0}$ *corres-*

pondant aux valeurs propres i et —i. La structure presque complexe est complexe si et seulement si le relèvement naturel V^* *de* V *dans* $N^{\mathbf{C}} = N \otimes \mathbf{C}$ (*resp. le relèvement* W^* *de* W) *satisfait à la condition* $[V^*, V^*]_{N^{\mathbf{C}}} \subset V^*$ (*resp.* $[W^*, W^*]_{N^{\mathbf{C}}} \subset W^*$). *Si, de plus,* G/H *est localement symétrique, toute structure presque complexe invariante sur* G/H *est complexe.*

La dernière partie de cet énoncé est connue pour les espaces symétriques [Helgason (²), p. 302].

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(¹) A. Frölicher, *Math. Ann.*, 129, 1955, p. 50-95.

(²) S. Helgason, *Differential Geometry and Symmetric spaces*, Academic Press, New York 1962.

(³) Ph. Tondeur, *Ein invariantes Vektorraumfeld auf einem reduktiven, lokal-symmetrischen homogenen Raum ist involutorisch* (*Math. Z.*, à paraître).

(⁴) Ph. Tondeur, *Invariant subbundles of the tangentbundle of a reductive homogeneous space* (*Math. Z.*, à paraître).

(*Harvard University, Cambridge, Massachusetts.*)

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur une solution particulière explicite de l'équation fonctionnelle de Schröder.* Note (*) de MM. **Igor Gumowski** et **Christian Mira**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre que quand l'argument d'une équation de Schröder à une variable est le quotient de deux formes linéaires, la solution s'exprime au moyen de fonctions élémentaires. Dans le cas où l'argument n'est ni linéaire ni le quotient de deux formes linéaires, une solution particulière se présente sous forme d'une série comportant les antécédents et les conséquents de l'argument. Le résultat est étendu à plus d'une variable.

Soit l'équation de Schröder à une variable

$$\lambda[F(x)] = s\lambda(x), \tag{1}$$

où l'argument $F(x)$ est une fonction réelle de la variable réelle x, s un paramètre réel.

Déterminons la solution particulière de (1) qui satisfait à la condition limite

$$\lambda(x) \to x \quad \text{quand} \quad F(x) \to sx. \tag{2}$$

Dans une Note précédente [1] nous avons déterminé une solution de (1) lorsque $F(x)$ était une fonction analytique pouvant se mettre sous la forme

$$F(x) = sx + \varepsilon g(x), \tag{3}$$

ε étant un petit paramètre. Nous allons examiner la solution de (1) compte tenu de (2) sans exiger les conditions imposées à (3).

La méthode adoptée est basée sur l'interprétation suivante de l'équation (1) : la solution $\lambda(x)$ est une fonction qui ne change pas de forme quand on remplace x par $F(x)$, le seul changement étant une contraction ou une dilatation de l'échelle.

Examinant les propriétés des fonctions élémentaires et des fonctions transcendantes usuelles, il semble qu'on retrouve cette propriété seulement dans les fractions rationnelles d'ordre 1. En effet, supposons

$$F(x) = \frac{\alpha x + \beta}{\gamma x + \delta}. \tag{4}$$

Si les quatre équations

$$ac\alpha + bc\gamma = sca\alpha + sda\gamma,$$
$$a(\beta c + \alpha d) + b(\gamma d + \delta c) = sc(a\beta + b\alpha) + sd(a\delta + b\gamma),$$
$$ad\beta + bd\delta = scb\beta + sdb\delta,$$
$$\frac{b}{d}\left(\frac{a}{b} - \frac{c}{d}\right) = 1, \qquad \text{avec} \quad s = \frac{\beta}{\delta}\left(\frac{\alpha}{\beta} - \frac{\gamma}{\delta}\right) \neq 0$$

sont résolubles pour les inconnues a, b, c, d, la solution $\lambda(x)$ a alors la forme

$$\lambda(x) = \frac{ax+b}{cx+d}. \tag{5}$$

Dans le cas où $F(x)$ n'est pas le quotient de deux formes linéaires, on peut construire la fonction de forme invariante requise à partir de $F(x)$.

Désignons par « conséquent d'ordre 2 » de $F(x)$ la fonction $F_2(x) = F[F(x)]$ obtenue en remplaçant dans $F(x), x$ par $F(x)$. Cette définition s'étend immédiatement à l'ordre $n > 2$, en désignant $F[F[F\ldots F(x)]$ par $F_n(x)$. Posons, de plus,

$$F_1(x) = F(x) \quad \text{et} \quad F_0(x) = x.$$

D'une façon semblable nous pouvons définir les conséquents d'ordre négatif appelés antécédents [2]. Par exemple, $F_{-1}(x)$ doit satisfaire la relation

$$F_{-1}[F(x)] = F_0(x) = x,$$

c'est donc une des solutions $u = f(v)$ de l'équation « inverse » $F(u) = v$.

On peut alors vérifier qu'une solution formelle de (1) compte tenu de (2) est donnée par

$$\lambda(x) = x + \sum_{n=1}^{\infty} s^{-n} F_n(x) + \sum_{n=1}^{\infty} s^n F_{-n}(x). \tag{6}$$

Cette fonction sera définie dans un espace de fonctions dans lequel la série a un sens.

Les raisonnements ci-dessus peuvent s'étendre au cas des fonctions de Schröder à plusieurs arguments. Pour simplifier l'exposé, considérons le cas de deux arguments.

Soit donc à résoudre les deux équations

$$\begin{cases} \lambda_1[F(x, y), G(x, y)] = s_1 \lambda_1(x, y), \\ \lambda_2[F(x, y), G(x, y)] = s_2 \lambda_2(x, y), \end{cases} \tag{7}$$

où F et G sont des fonctions réelles des variables réelles x, y et s_1, s_2 deux paramètres réels ou complexes conjugués, avec les conditions limites

$$\begin{cases} \lambda_1(x, y) \to x & \text{quand } F(x, y) \to s_1 x, \\ \lambda_2(x, y) \to y & \text{quand } G(x, y) \to s_2 y. \end{cases} \tag{8}$$

Si F et G sont les quotients de deux formes bilinéaires en x, y (chacune des variables apparaissant linéairement) la solution de (7), (8) peut se chercher sous forme d'un quotient de deux formes bilinéaires. En particulier, les exemples donnés par Lattés [3] appartiennent à cette classe de solution.

Si F et G ne sont pas des quotients de formes bilinéaires on peut encore construire au moyen de F et G deux fonctions de forme invariante.

On appellera conséquent d'ordre 2 de $F(x, y)$ et $G(x, y)$ les fonctions

$$F_2(x, y) = F[F(x, y), G(x, y)] \quad \text{et} \quad G_2(x, y) = G[F(x, y), G(x, y)]$$

obtenues en remplaçant x par $F(x, y)$ et y par $G(x, y)$. Nous poserons, de plus,

$$F_1(x, y) = F(x, y), \qquad F_0(x, y) = x;$$
$$G_1(x, y) = G(x, y), \qquad G_0(x, y) = y.$$

Les antécédents d'ordre 1, $F_{-1}(x, y)$ et $G_{-1}(x, y)$ seront définis par les solutions de

$$F_{-1}[F(x, y), G(x, y)] = x, \qquad G_{-1}[F(x, y), G(x, y)] = y,$$

pour l'ordre 2 par

$$F_{-2}[F(x, y), G(x, y)] = F_{-1}(x, y), \qquad G_{-2}[F(x, y), G(x, y)] = G_{-1}(x, y),$$

et ainsi de suite.

On peut alors vérifier qu'une solution formelle de (7) compte tenu de (8) est donnée par

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda_1(x, y) &= x + \sum_{n=1}^{\infty} s^{-n} F_n(x, y) + \sum_{n=1}^{\infty} s^n F_{-n}(x, y), \\ \lambda_2(x, y) &= y + \sum_{n=1}^{\infty} s^{-n} G_n(x, y) + \sum_{n=1}^{\infty} s^n G_{-n}(x, y). \end{aligned} \right.$$

Il est connu que la solution d'une équation aux récurrences est liée à la solution d'équations de Schröder [(3), (4)]. Dans les solutions (6) ou (9) interviennent les antécédents des fonctions $F(x)$, $F(x, y)$, $G(x, y)$ qui peuvent représenter des relations de récurrence à une ou deux variables. De ce fait, on peut tirer certaines propriétés qualitatives des solutions. En particulier, si les fonctions F_{-n} ou G_{-n} cessent d'être réelles pour certaines valeurs de x et y, ces valeurs n'ont pas d'antécédents. Les points ainsi définis ont été appelés par Julia et Fatou (2) points critiques.

Un exemple de cette situation est donné par la récurrence

$$x_{n+1} = s x_n + x_n^2,$$

où les points d'abscisse inférieure à $-s^2/4$ n'ont pas d'antécédents réels, bien qu'ils aient des conséquents.

Illustrons maintenant par un exemple le cas où $F(x)$ est de la forme (4) et $\lambda(x)$ de la forme (5). L'équation de Schröder associée à la récurrence

$$x_{n+1} = s\, x_n (1 + k x_n)^{-1}$$

est

$$\lambda(x_{n+1}) = s\, \lambda(x_n),$$

et sa solution

$$\lambda(x_n) = x_n (1 + q x_n)^{-1}, \qquad q = k(1 - s)^{-1}.$$

Dans le cas de deux variables, Lattès ([3]) donne l'exemple suivant :

$$x_{n+2} = \frac{5x_{n+1} - x_n + 6x_n x_{n+1}}{6 + 16x_n - 8x_{n+1}}$$

auquel sont associées les équations de Schröder

$$\lambda_1(x_{n+2}, x_{n+1}) = \frac{1}{3}\lambda_1(x_{n+1}, x_n), \qquad \lambda_2(x_{n+2}, x_{n+1}) = \frac{1}{2}\lambda_2(x_{n+1}, x_n).$$

Les solutions de ces équations sont bien les quotients de deux formes bilinéaires

$$\lambda_1 = \frac{3x_n - 6x_{n+1}}{1 + 3x_n - 2x_{n+1}}, \qquad \lambda_2 = \frac{6x_{n+1} - 2x_n + 4x_n x_{n+1}}{1 + 3x_n - 2x_{n+1}}.$$

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) I. Gumowski et C. Mira, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2952.

([2]) P. Montel, *Leçons sur les récurrences et leurs applications*, chap. 12, Gauthier-Villars, Paris.

([3]) S. Lattès, *Ann. Fac. Sc. de Toulouse*, 3e série, 3, p. 75-124.

([4]) C. Mira, *Méthode de détermination d'un domaine de stabilité asymptotique d'un point double d'une récurrence non linéaire* (*I. E. A. C. International Symposium on Sensitivity Analysis*, Dubrovnik, septembre 1964).

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse*
et *Université Laval, Québec, Canada.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Remarques sur un problème de M. Paul Lévy.* Note (*) de M. **Didier Dacunha-Castelle**, présentée par M. Paul Lévy.

Soit $\hat{\mathfrak{T}}$ l'ensemble des fonctions caractéristiques, c'est-à-dire l'ensemble des transformées de Fourier des mesures de probabilité sur **R**.

Soit $\varphi \in \hat{\mathfrak{T}}$. On dira que $\varphi \in \hat{g}_a$, $a > 0$, s'il existe $\psi \in \hat{\mathfrak{T}}$, $\psi \neq \varphi$, avec $\varphi(t) = \psi(t)$, $|t| \leq a$.

On posera

$$\hat{g} = \bigcap_{a>0} \hat{g}_a.$$

P. Lévy a donné des conditions suffisantes pour que $\varphi \in \hat{g}_a$ et pour que $\varphi \notin \hat{g}_a$ [*cf.* (1)]. Nous donnons ici des conditions suffisantes pour que $\varphi \in \hat{g}_a$, qui s'appliquent au cas de $\varphi = e^{-|t|^\alpha}$, $0 < \alpha < 2$, et qui résultent très simplement d'un théorème de Carleman.

1. Si

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} g(x)\, dx, \qquad \text{où} \quad g(x) \in L^2(\mathbf{R})$$

[ou, ce qui est équivalent, si $\varphi(t) \in L^2(\mathbf{R}) \cap \hat{\mathfrak{T}}$]; alors si

(1) $$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\log g(x)|}{1+x^2}\, dx < \infty, \qquad \varphi \in \hat{g}.$$

En effet un théorème de Carleman [*cf.* (2), p. 16] dit que si $g(x) \geq 0$ ($g(x) \in L^2(\mathbf{R})$) vérifie (1), il existe une fonction complexe $F(x)$ telle que :

(a) $$|F(x)| = g(x),$$

(b) $$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} F(x)\, dx,$$

$$G(t) = 0, \qquad t < t_0.$$

Soit donc g vérifiant (1), g est positive puisque $\varphi \in \hat{\mathfrak{T}}$, $g \in L_2(\mathbf{R})$. a étant donné, posons $b = a - t_0$.

Soit

$$\hat{H}_a(t) = \frac{1}{2}\left[G(t+b) + \overline{G}(-t-b)\right];$$

sa transformée de Fourier est

$$H_a(x) = \frac{1}{2}\left[F(x)\, e^{-ibx} + \overline{F}(x)\, e^{ibx}\right] = \operatorname{Re}(F(x)\, e^{ibx}).$$

Donc

$$H_a(x) + g(x) \geq 0 \qquad \text{et} \qquad \hat{H}_a(t) + \varphi(t) = \varphi(t) \quad \text{pour } |t| \leq a.$$

Remarque. — Cette condition (1) n'est pas nécessaire pour que $\varphi \in \hat{g}_a$, a fixe.

Exemple : Soit

$$g(x) = \frac{c}{x^2+1}, \qquad |x|>1,$$
$$= 0, \qquad |x|<1,$$

avec

$$c^{-1} = 2\int_1^\infty \frac{dx}{x^2+1},$$

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\, e^{itx}\, dx = \frac{\pi}{c} e^{-|t|} + k(t),$$

où $k(t)$ est une fonction analytique, $k'(0)=0$. Donc il existe un intervalle où $\varphi(t)$ est convexe, soit $(0, a)$ cet intervalle. Soit $\psi(t)$, une fonction convexe à support compact, paire, $\psi(t)=\varphi(t)$, $|t|<a$.

D'après le théorème de Pólya [*cf.* (1), p. 319], $\psi(t)\in\hat{\mathfrak{T}}$, donc $\varphi(t)\in\hat{g}_a$ et

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\log g(x)|}{1+x^2}\, dx = \infty.$$

Application. — Soit $\varphi(t)=e^{-|t|^\alpha}$, on a alors, si $0<\alpha<2$,

$$g(x) \sim \frac{c}{|x|^{\alpha+1}}\ (|x|\to\infty), \qquad g(0)=1, \qquad g'(x)<0,$$

a condition (1) est donc vérifiée; par suite, $e^{-|t|^\alpha}\in\hat{g}$, $0<\alpha\leq 2$.

Indiquons deux exemples très simples de fonctions coïncidant avec $e^{-|t^\alpha|}$ sur $(-a, a)$.

Soit $a>1$,

$$e^{-|t|^\alpha} + \frac{1}{2}[\varphi^{*2}(t+a) + \varphi^{*2}(-t-a)], \qquad \text{où} \quad \varphi(t) = \max(1-(t), 0);$$

et pour $\alpha>1$,

$$e^{-|t|^\alpha} + e^{-|t|^\beta}\left(\cos\frac{t}{|t|}\operatorname{tg}\frac{\pi}{2}\beta + at\right) \qquad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{\alpha};$$

en effet la fonction

$$\exp\left\{-|t|^\beta\left(1+i\frac{t}{|t|}\operatorname{tg}\frac{\pi}{2}\beta\right)\right\}$$

s'annule sur un demi-axe.

On peut enfin énoncer le théorème suivant :

Théorème. — *Si* F *est une mesure de probabilité, ayant une partie absolument continue non nulle* G, *avec* $g(x)=dG/dx$, *si*

$$\inf_{0<M<\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\log\{\inf(g(x), M)\}|}{1+x^2}\, dx < \infty, \tag{2}$$

alors

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx}\, dF(x) \in \hat{g}.$$

En effet, posant $dF(x) = dF_1(x) + g_M(x)\,dx$, avec $g_M(x) = \inf(g(x), M)$, $g_M \in L^2(\mathbf{R})$; si (2) est vérifiée, il existe $M > 0$ tel que g_M vérifie (1). Donc

$$\varphi(t) = \varphi_1(t) + \varphi_M(t), \quad \text{avec} \quad \varphi_M(t) \in \hat{g}, \quad \text{donc} \quad \varphi(t) \in \hat{g}.$$

2. *Le cas des fonctions caractéristiques à support compact.* — Soit $\hat{K}_b$, $b > 0$, le sous-ensemble de $\hat{\mathfrak{T}}$, formé des fonctions ayant un support contenu dans $(-b, b)$.

a. $\hat{K}_b \subset \hat{g}$.

En effet, d'après un théorème de Paley et Wiener [*cf.* (2), p. 25], si $\varphi(t) \in \hat{K}_b$, alors $g(x) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t)\, e^{-itx}\, dt$ satisfait à (1) (et $g \in L^2(\mathbf{R})$).

On peut aussi remarquer directement que la fonction

$$\psi(t) = \frac{1}{2}[\varphi(t + b + a) + \bar{\varphi}(-t - b - a)] + \varphi(t),$$

coïncide avec $\varphi(t)$ sur $[-a, a]$, et a pour transformée de Fourier $g(x)$ $[1 + \cos(a + b)x]$.

b. Si $\varphi \in \hat{K}_b$, $\psi \in \hat{g}_a$, on a $\varphi \star \psi \in \hat{g}_{a-b}$, si $a > b$.

En effet, il existe ψ_1, $\psi_1(t) = \psi(t)$, $|t| < a$, $\psi_1 \in \hat{\mathfrak{T}}$, $((\psi_1 - \psi) \star \varphi)(t) = 0$ si $|t| < a - b$, et la transformée de Fourier de φ n'ayant que des zéros isolés (c'est une fonction analytique) on ne peut avoir

$$\psi_1 * \varphi = \psi * \varphi.$$

c. Soit $\varphi_c(t)$ une fonction périodique de période $2c$, $c > b$, avec

$$\begin{aligned} \varphi_c(t) &= \varphi(t), & 0 \leqq |t| \leqq b \\ &= 0, & b \leqq |t| \leqq c, \quad \text{avec} \quad \varphi(t) \in K_b. \end{aligned}$$

On a alors

$$g(n) = \frac{1}{2c}\int_{-c}^{c} e^{itn\frac{\pi}{c}}\varphi_c(t)\,dt \geqq 0 \quad \text{et} \quad \sum_{-\infty}^{\infty} g(n) = 1.$$

Donc $\varphi_c(t) \in \hat{\mathfrak{T}}$ et l'on a $\varphi_c^2(t) = \varphi_c(t)\,\varphi(t)$, c'est le « phénomène de Khintchine » [*cf.* (1), p. 324].

3. *Le cas d'une loi de probabilité sur le cercle.* — Soit $\hat{\mathfrak{T}}_1$ l'ensemble des suites caractéristiques, c'est-à-dire l'ensemble des transformées de Fourier des lois de probabilité sur le cercle. Z désignant l'ensemble des entiers, on notera $\varphi = \{\varphi(n)\}_{n \in Z}$ une telle suite. On dira que $\varphi \in \hat{g}_1$, si pour tout $n > 0$, il existe $\psi \in \hat{\mathfrak{T}}_1$, $\psi \neq \varphi$, avec $\psi(h) = \varphi(h)$ pour $0 \leqq |h| \leqq n$.

Théorème. — *Si la mesure de probabilité* F, *sur le cercle, a une partie absolument continue non nulle* $g(\theta)$, $-\pi < \theta \leqq \pi$, *vérifiant* (1′) $\int_{-\pi}^{\pi} |\log g(\theta)|\, d\theta < \infty$, *alors* $\varphi \in \hat{g}_1$ *avec*

$$\varphi = \left\{ \varphi(n) = \int_{-\pi}^{\pi} e^{in\theta} g(\theta)\, d\theta \right\}.$$

En effet, d'après un théorème de Szegö [*cf.* ([3]), p. 49] l'ensemble des fonctions $(e^{inx})_{n\geq 0}$ ne forme pas un système total de $L^2(dF, (-\pi, \pi))$ si (1') est vérifiée. Donc il existe $k(\theta)$, $k(\theta)$ pouvant être choisie bornée par 1 telle que

$$\int_{-\pi}^{\pi} k(\theta)\, e^{in\theta} g(\theta)\, d\theta = 0$$

où m est un entier négatif.

Soit ν un entier et

$$k_1(\theta) = k(\theta)\, e^{i\nu\theta}$$

Posant

$$h(\theta) = \frac{1}{2}\left(k_1(\theta) + \overline{k_1}(\theta)\right) g(\theta) = \mathrm{Re}\,(k(\theta)\, g(\theta)),$$

on a

$$\int_{\pi}^{\pi} h(\theta)\, e^{in\theta}\, d\theta = 0 \qquad \text{pour} \quad 0 \leqq n < \nu.$$

Soit alors a un entier fixe, posons $\nu + b = a + 1$, alors les transformées de Fourier de

$$\left[1 + \frac{1}{2}\left(k(\theta)\, e^{ia\theta} + \overline{k}(\theta)\, e^{ia\theta}\right)\right] g(\theta)$$

et de $g(\theta)$ coïncident pour $0 \leqq |n| \leqq a$.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) P. Lévy, *Annali de Matematica pura ed applicata*, S. IV, 53, 1961, p. 315-331.

([2]) Paley-Wiener, *Fourier transforms in the complex domain*, 1934.

([3]) Grenander et Szegö, *Tœplitz forms and their applications*, 1958.

(*5, allée du Commerce, Fresnes, Seine.*)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Information apportée par la mesure dans le cas d'un contrôle industriel.* Note (*) de M. **Jean Oudin**, présentée par M. André Léauté.

L'auteur justifie sur le cas d'un contrôle industriel la définition probabiliste qu'il a précédemment donnée de l'information apportée par la mesure. A cet effet il établit une relation logarithmique entre l'information recueillie et le minimum théorique de la néguentropie dépensée. Il montre ensuite que conformément au principe de Brillouin l'information acquise ainsi définie est inférieure à la néguentropie physique qui a été dépensée. La similitude de cette relation avec celle de Weber-Fechner relative au système sensoriel de l'homme est susceptible d'ouvrir des perspectives nouvelles.

Dans un contrôle industriel, la mesure porte sur une population d'objets fabriqués à laquelle on associe une variable aléatoire A, et sur l'ensemble des fluctuations de l'appareil de mesure auquel on fait correspondre la variable aléatoire B. La fluctuation de l'appareil de mesure avant couplage étant connue, l'information ΔI acquise par la mesure satisfait, d'après la définition précédemment donnée ([1]), à la relation

$$\Delta I = H(AB) - H(B),$$

H étant une information probabiliste qui, dans le cas discret, a été définie ([2]) comme étant de la forme

$$-\Sigma p_i \log(p_i) \qquad (p_i, \text{ probabilité}).$$

La mesure de la régularité d'impédance des câbles coaxiaux au moyen de l'échomètre à impulsions suggère un exemple de contrôle auquel s'apparenterait celui de beaucoup d'autres genres de fabrication.

Dans le cas choisi, l'opérateur mesure expérimentalement l'écart quadratique σ_1 relatif à l'instrument de mesure non couplé, et l'écart quadratique σ_2 correspondant à l'appareil couplé avec l'objet de la mesure. Il s'ensuit, ainsi que l'a montré Shannon ([2]) dans le cas laplacien et continu, que l'on a

$$H(B) = \log\sqrt{2\pi e}\,\sigma_1,$$

$$H(AB) = \log\sqrt{2\pi e}\,\sigma_2 \qquad (e, \text{ nombre d'Euler}).$$

L'information ΔI apportée par la mesure dans cette application a donc pour valeur

$$\Delta I = k \log\frac{\sigma_2}{\sigma_1},$$

k étant la constante de Boltzmann prise comme unité d'information.

On parvient ainsi à une expression mesurable de l'information apportée par la mesure, puisque σ_1 et σ_2 peuvent être, l'un et l'autre, déterminés expérimentalement.

En outre, on vérifie qu'ainsi définie, l'information acquise satisfait au principe énoncé par L. Brillouin. L'énergie de fluctuation de l'instrument de mesure avant tout couplage W_0 est égale ou supérieure à kT (T, température absolue); on a donc

$$K\sigma_1^2 = W_0 \geqq kT,$$

K étant le coefficient du couple qui rappelle au zéro l'indicateur de l'appareil de mesure.

La mesure correspond au transfert d'une énergie moyenne W à l'appareil de mesure, énergie qui s'ajoute à l'énergie de fluctuation et l'on a

$$K\sigma_2^2 = W + W_0 \geqq W + kT.$$

Dans ces conditions, l'information apportée par la mesure a pour valeur

$$\Delta I = k \log \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = k \log \left[1 + \frac{W}{W_0} \right]^{\frac{1}{2}} \leqq k \log \left[1 + \frac{W}{kT} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Par ailleurs, ainsi que l'a montré L. Brillouin ([3]), l'énergie W est nécessairement dégradée en chaleur, par frottement, amortissement visqueux, effet Joule, etc., et la perte de néguentropie physique, entraînée par la mesure, a pour valeur

$$\Delta S = \frac{W}{T}.$$

On vérifie très aisément l'inégalité

$$\Delta I < \Delta S,$$

qui généralise et renforce le principe de Léon Brillouin.

Dans le cas choisi, information recueillie et néguentropie dépensée apparaissent comme deux grandeurs mesurables de nature différente. Il semble donc qu'on ne puisse sans réserve accepter d'identifier l'information à une entropie changée de signe comme l'ont proposé certains ouvrages ([4]).

La relation qui lie l'information à la néguentropie rappelle par sa forme logarithmique celle de Wéber-Fechner entre sensation et excitation. Elle suggère que l'instrument de mesure pourrait être tenu pour un prolongement du système sensoriel humain.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3806.

([2]) C. E. Shannon, *A Mathematical Theory of Communications.*

([3]) L. Brillouin, *La Science et la Théorie de l'Information.*

([4]) P. Chambadal, *Évolution et applications du concept d'entropie.*

(17, *rue de la Mairie, Champagne-Mont-d'Or, Rhône.*)

RECHERCHE OPÉRATIONNELLE. — *Extension du principe de Pontryagin à la programmation dynamique stochastique.* Note (*) de M. **François Brodeau**, transmise par M. André Lichnerowicz.

On étend ici, grâce à des méthodes variationnelles classiques, le principe de Pontryagin [5] au cas d'un système dynamique stochastique en évolution discrète dans le temps. Malgré une formulation différente du problème et une notion plus générale de stratégie, on retrouve le modèle étudié par Bellman [2] et, de plus, le théorème obtenu admet comme cas particulier celui récemment énoncé par Kushner et Schweppe [4].

1. Formulation du problème. — Soient :

a. Une suite $\{Z_i\}$ de N variables aléatoires $(i = 1, \ldots, N)$ dont la loi de probabilité est définie par la suite $\{P_i\}$, où P_i pour $i > 1$ désigne la loi de probabilité de Z_i conditionnelle au vecteur $(Z_1, \ldots, Z_{i-1})$ et où P_1 est la loi de probabilité de Z_1;

b. Deux suites $\{h_i\}$ $(i = 1, \ldots, N-1)$ et $\{g_i\}$ $(i = 1, \ldots, N)$ de fonctions numériques mesurables sur R^3 satisfaisant à des conditions de régularité précisées dans la suite;

c. U un ensemble fermé donné de R et x_1 un nombre réel fixé.

Appelons alors *stratégie* S une suite $\{f_i\}$ $(i = 1, \ldots, N)$, où f_i pour $i > 1$ désigne une application mesurable de R^{i-1} dans U et où f_1 est un élément de R.

A une stratégie S correspond alors la suite $\{X_i, Y_i, Z_i\}$ de vecteurs aléatoires définie par :

$$(I)\qquad \begin{cases} 1.\ X_{i+1} = h_i(X_i, Y_i, Z_i) & (i = 1, \ldots, N-1); \quad X_1 = x_1; \\ 2.\ Y_i \ = f_i(Z_1, \ldots, Z_{i-1}) & (i = 2, \ldots, N); \quad Y_1 = f_1. \end{cases}$$

Une stratégie sera dite *admissible* si, quel que soit i, la variable aléatoire $g_i(X_i, Y_i, Z_i)$ a une espérance mathématique finie. Le problème est alors de trouver, parmi toutes les stratégies admissibles, lorsque l'ensemble de ces stratégies est non vide, une stratégie rendant minimale l'expression

$$(1)\qquad E\left[\sum_{i=1}^{N} g_i(X_i, Y_i, Z_i)\right]$$

considérée comme fonction de la stratégie admissible choisie. Une telle stratégie, lorsqu'elle existe, sera qualifiée d'*optimale*.

2. On a établi le théorème énoncé plus loin sous les conditions qui suivent, mais il est clair que le domaine d'application de ce théorème est plus large.

a. Les fonctions g_i et h_i sont continuement dérivables par rapport à x et y, et ces dérivées partielles notées respectivement g_i^1, h_i^1, g_i^2, h_i^2 sont mesurables.

b. Notons $x_n^i(x_n, y_n; .)$ la valeur prise par x_i grâce à (I.1) quand on se donne $x_n, y_n, \ldots, y_{i-1}, z_n, \ldots, z_{i-1}$ et écrivons

$$g_i[x_n^i(x_n, y_n+\varepsilon; .), y_i, z_i] - g_i(x_n^i(x_n, y_n; .), y_i, z_i) \\ = [x_n^{n+1}(x_n, y_n+\varepsilon; .) - x_n^{n+1}(x_n, y_n; .)]\,M_n^i + N_n^i.$$

Quels que soient $x, z, y \in U$, $y+\varepsilon \in U$, on a, pour tous les indices i et $n (i > n)$, les majorations suivantes :

$$|h_n(x, y, z)| \leqq H_n(x, z); \qquad |h_n^2(x, y, z)| \leqq K_n(x, z);$$
$$|h_n(x, y+\varepsilon, z) - h_n(x, y, z) - \varepsilon h_n^2(x, y, z)| \leqq \varepsilon^2 S_n(x, z);$$
$$|g_n^2(x, y, z)| \leqq L_n(x, z);$$
$$|g_n(x, y+\varepsilon, z) - g_n(x, y, z) - \varepsilon g_n^2(x, y, z)| \leqq \varepsilon^2 R_n(x, z);$$
$$|M_n^i| \leqq V_n^i(x_n, z_n, \ldots, z_i); \qquad |N_n^i| \leqq \varepsilon^2 W_n^i(x_n, z_n, \ldots, z_i),$$

où toutes les fonctions majorantes sont mesurables.

On suppose, de plus, que les fonctions L_n, R_n, W_n^i, $H_n . V_n^i$, $K_n V_n^i$, $S_n . V_n^i$ sont intégrables par rapport à la loi de probabilité de la suite $\{Z_j\}$, quel que soit x (ou x_n).

Ces hypothèses ne sont pas aussi restrictives qu'il semble à première vue et sont remplies dans les exemples les plus connus.

Théorème. — *Pour qu'une stratégie* S^0, *définie par* $\{f_i^0\}$, *à laquelle correspondent les deux suites* $\{X_i^0\}$ *et* $\{Y_i^0\}$ *soit optimale, il est nécessaire qu'existe une suite* $\{\Psi_i\}$ $(i = 2, \ldots, N+1)$ *de variables aléatoires définie par*

$$\text{(II)}\quad \Psi_{N+1} \equiv 0; \qquad \Psi_i - \Psi_{i+1} h_i^1(X_i^0, Y_i^0, Z_i) + g_i^1(X_i^0, Y_i^0, Z_i) = 0 \qquad (i = 1, \ldots, N)$$

et telle que : $\forall z_1, \ldots, z_{n-1}$ *l'expression*

$$(2)\quad E[g_n(X_n^0, y, Z_n) - \Psi_{n+1} h_n(X_n^0, y, Z_n) \mid Z_1 = z_1, \ldots, Z_{n-1} = z_{n-1}] \qquad (n = 2, \ldots, N)$$

considérée comme fonction de y définie sur U, *admette un minimum local pour* $y = f_n^0(z_1, \ldots, z_{n-1})$ *et que, de plus, pour* $n = 1$, f_1^0 *satisfasse à*

$$(2')\qquad E[g_1(x_1, y, Z_1) - \Psi_2 h_1(x_1, y, Z_1)]$$

considérée comme fonction de y admet un minimum local pour $y = f_1^0$.

Remarques. — *a.* Kushner et Schweppe (4) ont donné un résultat équivalent à celui-ci dans le cas de variables Z_i indépendantes et de la minimisation de $E(X_N)$. La notion de stratégie est différente et le caractère local du minimum n'est pas dégagé. Contrairement au cas continu, qui fait intervenir un minimum absolu sur U, on ne peut pas améliorer le résultat du théorème. Dans l'exemple suivant :

$$g_1 = a_1 x^2 + b_1 y^2 \quad (b_1 < 0); \qquad g_2 = a_2 x^2 + b_2 y^2 \quad (a_2 > 0,\ b_2 > 0);$$
$$h_1 = \beta_1 y^3 + z_1 \qquad (\beta_1 > 0); \qquad U = [-1, +1],$$

où ι est un nombre positif suffisamment grand et Z_1 une variable aléatoire centrée, d'écart type donné, f_1^0 réalise un minimum local de (2') et non un minimum absolu.

b. L'expression

$$\mathcal{H}_n(x_n, y_n, z_n, \Psi_{n+1}) = g_n(x_n, y_n, z_n) - \Psi_{n+1} h_n(x_n, y_n, z_n) + \Psi_{n+1} x_n$$

joue le rôle d'hamiltonien; on a

$$\frac{\partial \mathcal{H}_n}{\partial \Psi_{n+1}} = -(x_{n+1} - x_n), \qquad \frac{\partial \mathcal{H}_n}{\partial x_n} = \Psi_{n+1} - \Psi_n$$

et l'on peut formuler la condition (2), (2') à l'aide de $\mathcal{H}_n$ qui devient alors fonction des variables aléatoires X_n, Y_n, Z_n, Ψ_{n+1}.

c. Le cas où X_i, Y_i, Z_i sont les vecteurs conduit à un résultat analogue, que nous n'exposerons pas pour des raisons de simplicité.

3. Applications. — *a. Nature des stratégies optimales.* — La façon dont $f_n^0(z_1, \ldots, z_{n-1})$ est obtenu directement à l'aide de (2) montre que Y_n^0 apparaît dans le calcul comme fonction de $Z_1, \ldots, Z_{n-1}$ par l'intermédiaire de X_n^0, $Z_1, \ldots, Z_{n-1}$. On en déduit, à l'aide de (II)

$$\Psi_n = \psi_n(X_n^0, Z_1, \ldots, Z_N).$$

Considérons les deux cas particuliers les plus usuels :

1° *Les variables aléatoires Z_i sont indépendantes :* Dans ce cas, on montre par récurrence, que Y_n^0 est fonction de $Z_1, \ldots, Z_{n-1}$ uniquement par l'intermédiaire de X_n^0. Nous sommes alors ramenés au problème étudié dans ([1]), où il est démontré que ce problème est équivalent à celui étudié par Bellman ([2]).

2° *Les variables aléatoires Z_i évoluent en chaîne de Markov :* On montre de la même façon que Y_n^0 est fonction de $Z_1, \ldots, Z_{n-1}$ uniquement par l'intermédiaire de X_n^0 et Z_{n-1}.

b. Comparaison avec la méthode de Bellman. — Cette méthode introduit une suite $\{\varphi_i\}$ de fonctions définies par

$$\text{(III)} \quad \begin{cases} \varphi_{N+1} \equiv 0, \\ \varphi_n(x, z_1, \ldots, z_{n-1}) \\ \quad = \underset{y \in U}{\text{Min}}\, E[g_n(x, y, Z_n) + \varphi_{n+1}[h_n(x, y, Z_n), Z_1, \ldots, Z_n] Z_1 = z_1, \ldots, Z_{n-1} = z_{n-1}] \\ \qquad\qquad (n = 1, \ldots, N). \end{cases}$$

Sous les hypothèses du paragraphe 2 et si, pour chaque valeur de n, la valeur de y réalisant le minimum existe et est unique quels que soient x, $z_1, \ldots, z_{n-1}$, on montre par récurrence que φ_n, pour tout n, admet une dérivée par rapport à x notée φ_n^1 satisfaisant à

$$(4) \quad \varphi_n^1(x, z_1, \ldots, z_{n-1}) = E[g_n^1(x, y^\star, Z_n) + \varphi_{n+1}^1[h_n(x, y^\star, Z_n), Z_1, \ldots, Z_n] \times h_n^1(x, y^\star, Z_n)], Z_1 = z_1, \ldots, Z_{n-1} = z_{n-1}],$$

où $y^\star$ est l'unique valeur de y réalisant le minimum dans (III).

On déduit alors de (4) que

(5) $$\varphi_n^1(x_n^0, z_1, \ldots, z_{n-1}) = - \mathrm{E}[\psi_n(x_n^0, Z_1, \ldots, Z_N) \mid Z_1 = z_1, \ldots, Z_{n-1} = z_{n-1}],$$

ce qui, dans le cas $a.1$, se particularise ainsi

(6) $$\varphi_n^1(x_n^0) = - \mathrm{E}[\psi_n(x_n^0, Z_n, \ldots, Z_N)].$$

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) BARRA et BRODEAU, *Programmation dynamique stochastique*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1964, non publié.

(2) BELLMAN, *Dynamic programming*, Princeton, 1957.

(3) FORTET, *Propriété des applications de transition des programmations dynamiques*, Clermont-Ferrand, 1962.

(4) KUSHNER et SCHWEPPE, *J. math. Anal. Appl.*, 8, n° 2, 1964.

(5) PONTRYAGIN, *The mathematical theory of optimal processes*, Interscience publishers,

(*Laboratoire de Mathématiques Appliquées.*
B. P. *n° 7, Saint-Martin d'Hères, Isère.*)

PLAN D'EXPÉRIENCES. — *Sur une généralisation de la méthode des différences pour la construction de tableaux orthogonaux.* Note (*) de M. **Francis Maurin**, présentée par M. Henri Villat.

1. Définition d'un tableau orthogonal. — Soit (a_{ij}) une matrice de r lignes $(i = 1, \ldots, r)$ et N colonnes $(j = 1, \ldots, N)$ dont les éléments sont pris dans l'ensemble $\{e_0, e_1, \ldots, e_{s-1}\}$.

Soit (P) la propriété suivante :

Toute sous-matrice de t lignes, N *colonnes* $(t \leq r)$ *extraite de la matrice* (a_{ij}) *est telle que tous les t-vecteurs qu'il est possible de former à l'aide des éléments* $e_0, e_1, \ldots, e_{s-1}$ *soient représentés chacun à* λ *exemplaires par les colonnes de la sous-matrice* (t, N).

Une matrice (a_{ij}) possédant la propriété (P) est appelée tableau orthogonal de force t, possédant r contraintes, d'indice λ. On désigne un tel tableau orthogonal par ses quatre caractéristiques (λ, r, s, t). On remarque que $N = \lambda s^t$.

2. Généralisation de la méthode des différences pour la construction d'un tableau orthogonal dans le cas ou t est un entier quelconque. — Soit G un groupe multiplicatif, d'ordre s fini, dont les éléments sont $\{e_0, e_1, \ldots, e_{s-1}\}$. Considérons le produit cartésien G^t dont les éléments sont $(e_{i_1}, e_{i_2}, \ldots, e_{i_t}) = u_i$.

G^t est un groupe d'ordre s^t admettant comme sous-groupe $\mathcal{N}$ d'ordre s l'ensemble des éléments $e_i, e_i, \ldots, e_i$ $(i = 0, 1, \ldots, s-1)$. L'ensemble des classes à droite (ou à gauche) de $\mathcal{N}$ réalise une partition de G^t en s^{t-1} classes possédant s éléments chacune et il est donc possible de trouver des éléments $u_1, u_2, \ldots, u_{s^{t-1}}$ de G^t tels que

$$G^t = \mathcal{N} u_1 + \mathcal{N} u_2 + \ldots + \mathcal{N} u_{s^{t-1}}.$$

Théorème. — *Soit* (α_{lc}) *une matrice de* r *lignes* $(l = 1, \ldots, r)$ *et* $N' = \lambda s^{t-1}$ *colonnes* $(c = 1, \ldots, N')$ *dont les éléments appartiennent à* G *et possédant la propriété suivante :*

Toute sous-matrice de t lignes, N' *colonnes, extraite de la matrice* (λ_{lc}) *est telle que, si l'on considère les colonnes de cette sous-matrice comme les éléments de* G^t, *chaque classe* $\mathcal{N} u_k$ *soit représentée et cela* λ *fois.*

Alors la méthode de construction d'un tableau orthogonal (λ, r, s, t) *est la suivante :*

Remplacer chaque élément de la matrice (α_{lc}) *par la ligne correspondante de la table ci-dessous :*

	e_0	e_1	e_2	$\ldots$	e_{s-1}
e_0					
e_1					
$\vdots$					
e_i	$e_0 e_i$	$e_1 e_i$	$\ldots$	$\ldots$	$e_{s-1} e_i$
$\vdots$					
e_{s-1}					

La nouvelle matrice ainsi formée (r lignes, $N = \lambda s'$ *colonnes) est un tableau orthogonal* (λ, r, s, t).

Démonstration. — Il suffit de montrer que tout ensemble de t lignes de la table ci-dessus forme une matrice dont toutes les colonnes sont les éléments d'une même classe, soit

	e_0	e_1	e_2	$\ldots\ldots\ldots\ldots$	e_{s-1}
e_{i_1}	$e_0 e_{i_1}$	$e_1 e_{i_1}$	$e_2 e_{i_1}$		$e_{s-1} e_{i_1}$
e_{i_2}	$e_0 e_{i_2}$	$e_1 e_{i_2}$	$e_2 e_{i_2}$		$e_{s-1} e_{i_2}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$
e_{i_t}	$e_0 e_{i_t}$	$e_1 e_{i_t}$	$e_2 e_{i_t}$		$e_{s-1} e_{i_t}$

En effet, toutes les colonnes sont de la forme $(e_k, e_k, \ldots, e_k) \times (e_{i_1}, \ldots, e_{i_t})$ quel que soit $k = 0, 1, \ldots, s-1$.

Il en résulte que l'ensemble des colonnes ci-dessus est identique à l'ensemble des éléments de la classe $\mathcal{N}(e_{i_1}, e_{i_2}, \ldots, e_{i_t})$.

Cas où $t = 2$. — Nous obtenons une partition de G^2 en s classes contenant s éléments chacune

$$\mathcal{N} u_k = \{ (e_i e_{i_1}, e_i e_{i_2}), \text{ où } u_k = (e_{i_1}, e_{i_2}), \forall i \}.$$

Cette partition peut aussi être obtenue à l'aide de la relation d'équivalence définie par

$$(e_k, e_l)\, \mathcal{R}\, (e_m, e_n) \iff e_l^{-1} e_k = e_n^{-1} e_m.$$

En utilisant la notation additive, on obtient donc bien la méthode des différences de Bose et Bush [1] (si l'on considérait les différences $e_k - e_l$ au lieu de $e_l - e_k$ il faudrait considérer les classes à gauche de $\mathcal{N}$ au lieu des classes à droite).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) R. C. Bose et K. A. Bush, *Ann. Math. Stat.*, 23, 1952, p. 508-524.

(Institut de Statistique de l'Université de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 28 octobre 1964.)

Note présentée le 19 octobre 1964, de M. *André Charrueau*, Sur les correspondances entre ensembles :

Page 2741, 2e ligne après le préambule, *au lieu de* chaque élément de E_2, *lire* chaque élément de E_1.

Page 2742, 4e ligne à partir du bas, *au lieu de* et que φ se réduit à un seul élément, *lire* et que α se réduit à un seul élément.

Page 2743, 20e ligne, *au lieu de* [noy E_2, φf], *lire* [noy E_1, φf].

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante à étranglement avec débit d'apport au-dessus de l'étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie.

Étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'une cheminée déversante à étranglement recueillant un apport de débit au-dessus de l'étranglement.

Dans une Note récente [1] nous avons étudié les manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal, en tenant compte des pertes de charge, dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante recueillant directement un débit d'apport

$$Q_a = f W_a = F V_a$$

en supposant la longueur du seuil infinie.

Nous considérons maintenant le cas où la chambre comporte un étranglement inférieur donnant une perte de charge $R_0 = r_0 Z_*$ pour le débit Q_0, et nous supposons le débit d'apport Q_a recueilli au-dessus de l'étranglement.

Bien qu'en toute rigueur, les conditions du déversement maximal ne correspondent pas exactement au même programme de manœuvres, qu'en l'absence d'étranglement, nous négligeons cet élément, en première approximation et nous suivons le même cycle d'opérations que précédemment.

Les notations demeurent celles de notre Note précédente.

1. Le débit des turbines étant nul, nous prenons comme instant initial la fin du déversement; on a alors

$$(1)\qquad \begin{cases} v\dfrac{dv}{dz} + z - p - r = 0, & \text{où}\quad \dfrac{dv}{dz} = -\dfrac{z-p-r}{v}, \\ w = v - v_a; \quad p = p_0(v - v_a)^2; & r = r_0(v - v_a)^2. \end{cases}$$

Les conditions initiales

$$z = a, \qquad w = -v_a, \qquad v = 0, \qquad \frac{dv}{dz} = \infty$$

montrent que la courbe (z, v) part du point $A_0(a, 0)$ de l'axe des z, avec une tangente verticale.

Le rayon de courbure en A_0 a pour valeur

$$\rho_0 = |z - p - r| = a'_0 A_0.$$

Le point a'_0 d'intersection avec Oz de la parabole $P + R$ d'équation

$$z = p_0(v - v_a)^2 + r_0(v - v_a)^2 = (p_0 + r_0)(v - v_a)^2$$

est le centre de courbure en A_0.

Le procédé classique de construction des normales utilise la parabole $P + R$. Il permet de tracer la courbe (z, v) jusqu'à son intersection A_1

avec la parabole P + R. En A_1, on a

$$z = p + r, \qquad \frac{dv}{dz} = 0.$$

La tangente est horizontale : v et w sont maximaux en valeur absolue et w est dirigée vers le réservoir amont.

2. A cet instant t_1 le débit des turbines passe de 0 à Q_0.

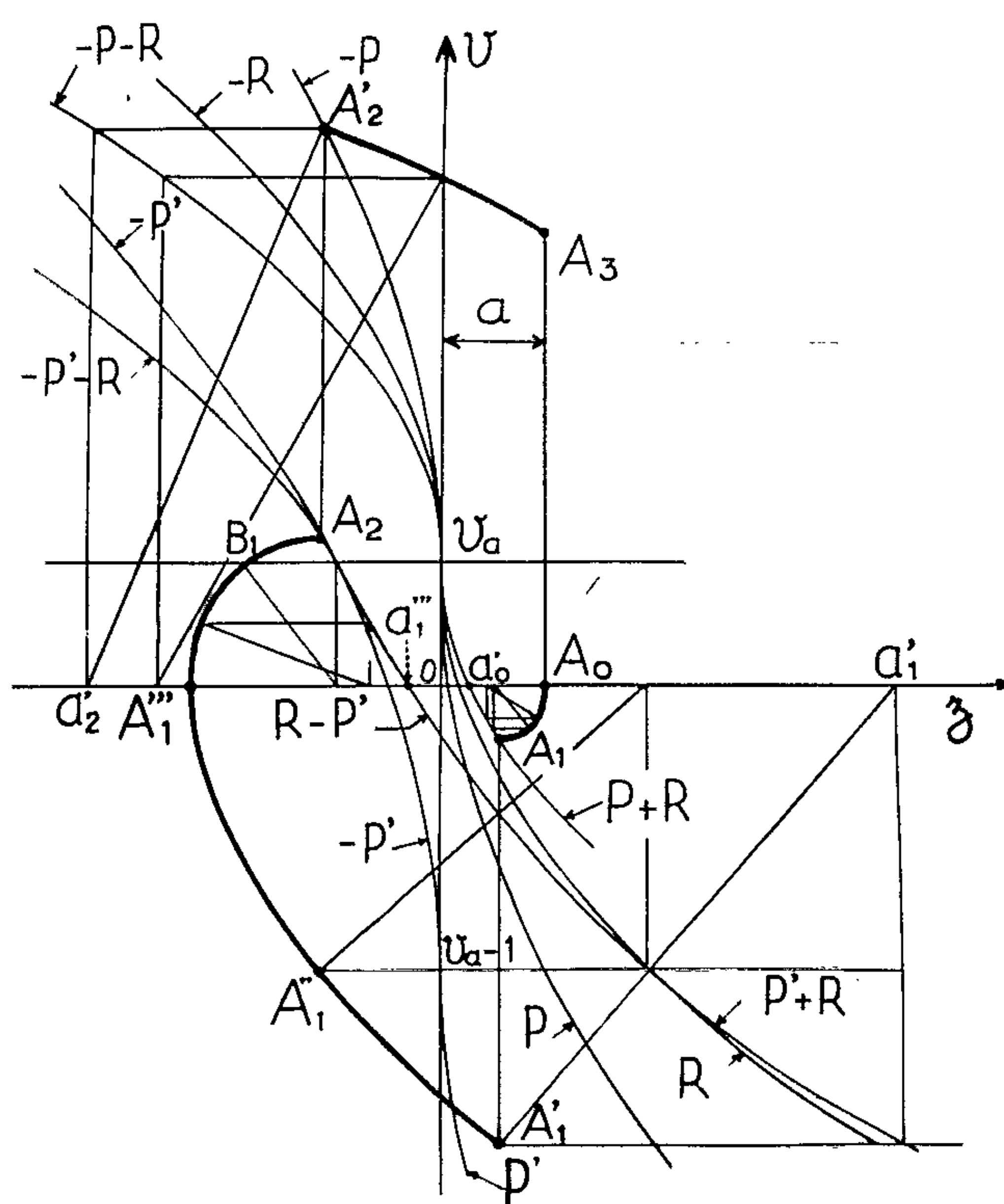
Le point de fonctionnement tombe de $A_1(z_1, v_1)$ en $A'_1(z'_1 = z_1, v'_1 = v_1 - 1)$.

Dans les équations (1), les expressions de w et p deviennent

$$w = v - v_a + 1, \qquad p = p_0(v - v_a + 1)^2.$$

La parabole des normales est maintenant P′ + R d'équation

$$z = p_0(v - v_a + 1)^2 + r_0(v - v_a)^2.$$



Elle permet de tracer la normale $A'_1 a'_1$ en A'_1 ; le point a'_1 étant la projection sur Oz du point où l'horizontale issue de A'_1 rencontre la parabole P′ + R.

Le rayon de courbure en A'_1 s'obtient en remplaçant dans l'expression

$$\rho = \frac{[v^2 + (z - p - r)^2]^{\frac{3}{2}}}{|(z - p - r)^2 + v^2 + 2v(z - p - r)[p_0(v - v_a + 1) + r_0(v - v_a)]|},$$

z et v par les coordonnées z'_1 et v'_1 de A'_1.

La construction de la courbe (z, v) se poursuit jusqu'au point A''_1 d'ordonnée $v''_1 = v_a - 1$ au-dessus duquel w devient positif, ce qui donne

aux équations la forme suivante :

$$v\frac{dv}{dz}+z+p-r=0, \quad \text{où} \quad \frac{dv}{dz}=-\frac{z+p-r}{v};$$
$$w=v-v_a+1; \quad p=p_0(v-v_a+1)^2; \quad r=r_0(v-v_a)^2,$$

La parabole utilisée est maintenant R — P′ d'équation

$$z=-p_0(v-v_a+1)^2+r_0(v-v_a)^2.$$

La courbe (z, v) coupe à angle droit l'axe des z en A_1''', où le centre de courbure est $a_1'''(-p_0(1-v_a)^2+r_0v_a^2, 0)$ point de rencontre de Oz et R—P′.

Au-dessus du point $B_1(z_1, v')$, v est positif et l'on a

$$v\frac{dv}{dz}+z+p+r=0, \quad \text{où} \quad \frac{dv}{dz}=-\frac{z+p+r}{v};$$
$$w=v-v_a+1; \quad p=p_0(v-v_a+1)^2; \quad r=r_0(v-v_a)^2$$

La parabole de construction devient — P′— R d'équation

$$z=-p_0(v-v_a+1)^2-r_0(v-v_a)^2.$$

En $A_2(z_2, v_2)$, la courbe (z, v) coupe la parabole — P′— R, la tangente est horizontale, v et w sont maximaux.

3. Le débit des turbines passe instantanément de Q_0 à 0, ce qui fait sauter le point de fonctionnement en $A_2'(z_2'=z_2, v_2'=v_2+1)$, les équations devenant

$$v\frac{dv}{dz}+z+p+r=0, \quad \text{où} \quad \frac{dv}{dz}=-\frac{z+p+r}{v};$$
$$w=v-v_a; \quad p=p_0(v-v_a)^2; \quad r=r_0(v-v_a)^2.$$

La parabole des normales est — P — R, d'équation

$$z=-p_0(v-v_a)^2-r_0(v-v_a)^2=-(p_0+r_0)(v-v_a)^2.$$

Elle fournit la normale $A_2'a_2'$ en A_2' où le rayon de courbure s'obtient en remplaçant dans l'expression de

$$\rho=\frac{[v^2+(z+p+r)^2]^{\frac{3}{2}}}{|(z+p+r)^2+v^2-2v(z+p+r)[(p_0+r_0)(v-v_a)]|},$$

z et v par les coordonnées de z_2' et v_2' de A_2'.

On construit la courbe (z, v) jusqu'au point $A_3(a, v_3)$, où le seuil déversant est atteint.

Le débit provenant du canal d'amenée est alors

$$Q_3=w_3Q_0=(v_3-v_a)Q_0.$$

Le débit déversant initial a donc pour valeur

$$Q_a+Q_3=v_3Q_0.$$

4. Si le débit d'apport Q_a est supérieur à une certaine valeur Q_r donnée par

$$Q_r=Q_0\sqrt{\frac{A}{P_0+R_0}};$$

un déversement permanent intervient, à l'arrêt des turbines.

Ce cas ne présente donc pas d'intérêt au point de vue du problème que nous examinons et nous supposons donc

$$Q_a < Q_r.$$

Dans des études antérieures ([2]) nous avons montré que la première partie du déversement, correspondant aux valeurs positives de W, a une durée θ' et correspond au déversement d'un volume Ω'_d, donné par

$$\theta' = \frac{LW_0}{g\sqrt{A(P_0+R_0)}} \operatorname{arc\,tg} \frac{Q_3}{Q_r},$$

$$\Omega' d = \frac{fLW_0^2}{2g(P_0+R_0)} \operatorname{Log}\left(\frac{Q_r^2+Q_3^2}{Q_r^2}\right) + Q_a \theta'.$$

La seconde partie du déversement, relative aux valeurs négatives de W, a une durée θ'' et correspond à un volume déversé Ω''_d donné par

$$\theta'' = \frac{LW_0}{2g\sqrt{A(P_0+R_0)}} \operatorname{Log} \frac{Q_r+Q_a}{Q_r-Q_a},$$

$$\Omega''_d = \frac{fLW_0^2}{2g(P_0+R_0)} \operatorname{Log}\left(\frac{Q_r^2-Q_a^2}{Q_r^2}\right) + Q_a \theta''.$$

En définitive, la durée totale du déversement $\theta = \theta' + \theta''$ et le volume déversé total $\Omega_d = \Omega'_d + \Omega''_d$ sont donnés par

$$\theta = \theta' + \theta'' = \frac{LW_0}{g\sqrt{A(P_0+R_0)}} \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{Q_3}{Q_r} + \frac{1}{2} \operatorname{Log} \frac{Q_r+Q_a}{Q_r-Q_a}\right],$$

$$\Omega_d = \Omega'_d + \Omega''_d = \frac{fLW_0^2}{2g(P_0+R_7)} \operatorname{Log}\left[\frac{(Q_r^2+Q_3^2)(Q_r^2-Q_a^2)}{Q_r^4}\right] + Q_a \theta.$$

Remarque. — Dans une Note antérieure ([3]) nous avons indiqué les formules permettant de calculer θ et Ω_d dans le cas assez particulier où le débit dans le canal d'amenée est négatif à l'instant où débute le déversement.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2475.

([2]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3021.

([3]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1395.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Frottement turbulent dans les conduites. Profil des vitesses au voisinage de la paroi.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Hettler, Paul Muntzer** et **Olivier Scrivener**, présentée par M. Henri Villat.

1. Introduction. — Dans une Note précédente [1] nous avons exposé une méthode directe de mesure des vitesses instantanées au voisinage de la paroi d'une conduite cylindrique lisse de section circulaire. Cette méthode est basée sur les photographies par double étincelle de fines particules émises dans le fluide. Elle a permis de se rapprocher très près de la paroi sans perturber sensiblement l'écoulement au voisinage de celle-ci et de pénétrer dans les zones où l'influence de la viscosité sur la répartition des caractéristiques hydrodynamiques, et en particulier des vitesses, n'est plus négligeable.

Cette zone de transition entre l'écoulement turbulent au large et les couches fluides qui adhèrent à la paroi a déjà fait l'objet de nombreuses recherches et mesures ainsi que de diverses tentatives de déterminations théoriques ou expérimentales de la forme du profil des vitesses moyennes qui lui correspond. Nous exposons dans la présente Note les résultats acquis après une première série d'essais et nous les comparerons aux travaux d'autres auteurs relatifs au même domaine.

2. Résultats expérimentaux. — L'examen des premiers résultats [1] a montré la grande dispersion des vitesses instantanées longitudinales dans la zone à gradient de vitesse très élevé située près de la paroi. Afin de déterminer le profil des vitesses moyennes, nous avons groupé les vitesses instantanées par tranches de faible épaisseur (faible variation de y^+) et dans celles-ci calculé pour chacune la position du centre de gravité assimilable à la vitesse moyenne dans la tranche (le profil des vitesses pouvant y être assimilé à un segment de droite).

Ce dépouillement a été réalisé pour des mesures effectuées à une série de régimes d'écoulement turbulents caractérisés par des nombres de Reynolds s'échelonnant entre 15 060 et 102 000. Les vitesses obtenues sont représentées sous la forme réduite classique $u^+ = f(y^+)$ (*fig.* 1). Les montages expérimentaux ainsi que les techniques de dépouillement ont été décrits en détail par l'un des auteurs de cette Note [2].

3. Comparaison aux profils des vitesses dans cette zone de transition déterminés par d'autres auteurs. — La figure 1 comporte également, en plus de la courbe caractérisant l'écoulement turbulent au large ($u^+ = 5{,}75 \log y^+ + 5{,}50$) et de celle formant le raccord théorique à la paroi ($u^+ = y^+$), un certain nombre de profils établis par divers auteurs, soit à partir de considérations théoriques, soit à partir de données expé-

rimentales pour la zone de transition. Il s'agit des courbes représentatives des fonctions :

$$\text{I.}\quad u^+ = 11{,}5 \log y^+ - 3{,}05$$

établie par Knudsen et Katz (3);

$$\text{II.}\quad u^+ = \frac{1}{Kl^+}\left[\frac{1}{2} - \sqrt{l^{+2} + \frac{1}{4}}\right] + \frac{1}{K}\,\mathrm{L}\left[2l^+ + 2\sqrt{l^{+2} + \frac{1}{4}}\right] + \frac{u_* \delta}{\nu},$$

où

$$l^+ = 0{,}4y^+ - 2{,}68; \qquad K = 0{,}4; \qquad \frac{u_* \delta}{\nu} = 6{,}7$$

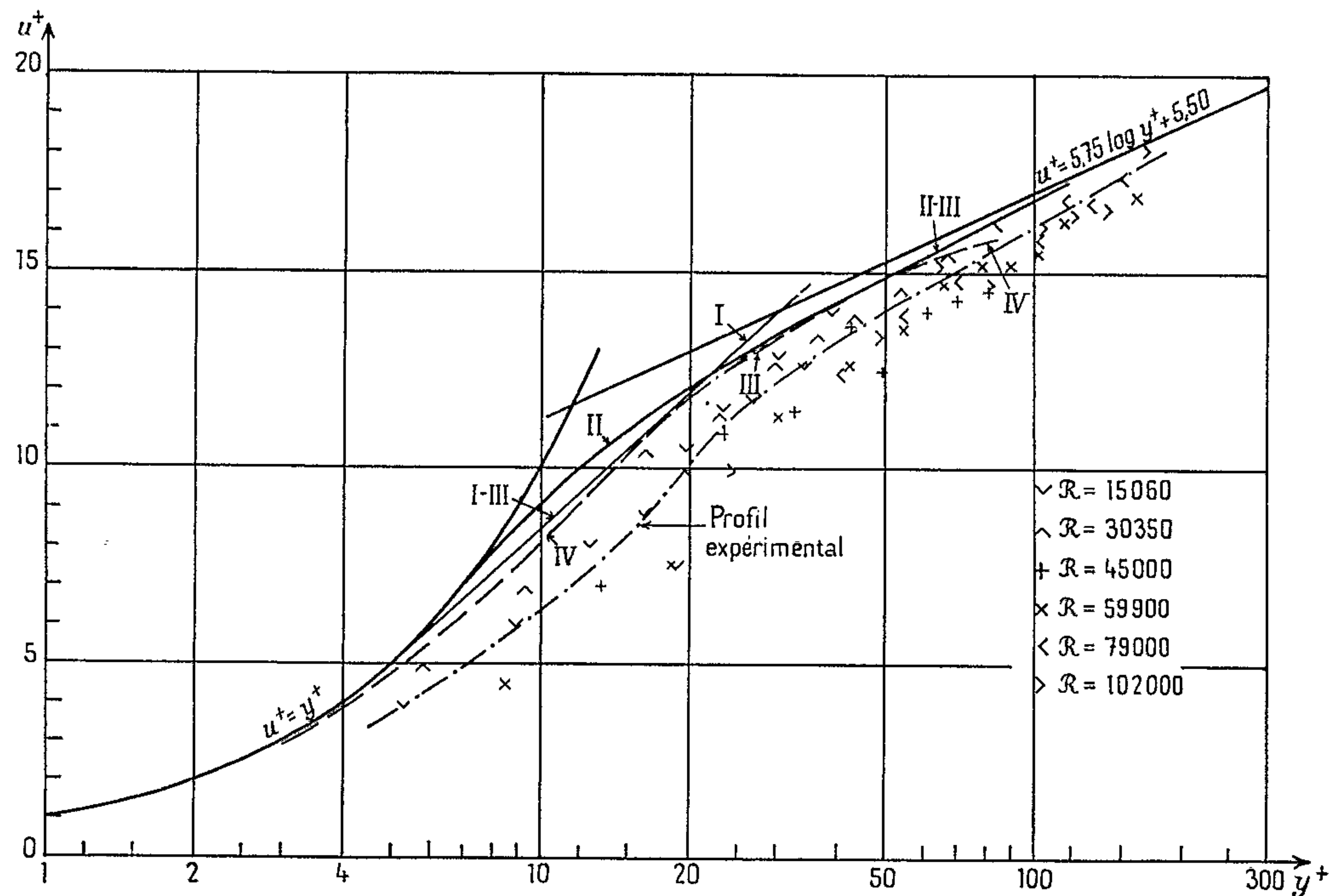


Fig. 1. — Profil des vitesses expérimental. Profils déterminés par : I. Knudsen-Katz; II. Rotta; III. Reichardt; IV. Sleicher.

établie par Rotta (4);

$$\text{III.}\quad u^+ = 2{,}5\,\mathrm{L}(1 + 0{,}4y^+) + 7{,}8\left(1 - e^{-\frac{y^+}{11}} - \frac{y^+}{11} e^{-0{,}33 y^+}\right)$$

établie par Reichardt (5);

$$\text{IV.}\quad u^+ = \frac{1}{0{,}091}\ \mathrm{Arc\,tg}\, 0{,}091 y^+$$

établie par Sleicher (6).

Nous constatons que ces quatre courbes, qui se présentent sous des allures très diverses, restent toutes au-dessus de nos points expérimentaux moyens. Ces derniers d'ailleurs, par suite de l'importance des fluctuations instantanées et malgré le grand nombre de points individuels (30 à 50 par point moyen) ayant servi à leur détermination, restent relativement dispersés. La courbe moyenne qui en découle et à laquelle nous ne donnons

pas encore de forme mathématique précise, est située largement en dessous de celles présentées ci-dessus.

4. Conclusion. — *Cette dernière courbe montre que la transition vers la turbulence pleinement établie s'étend assez loin de la paroi (jusque vers* $y^+ \simeq 150$).

En ce qui concerne la portion de la courbe se rapprochant de la paroi, nous ne pouvons encore nous prononcer sur un raccordement éventuel avec celle représentative de $u^+ = y^+$ *étant donnée la difficulté de descendre à des valeurs de* $y^+ < 5$.

Néanmoins des perfectionnements techniques actuellement en cours d'exploitation nous laissent entrevoir la possibilité de mesures valables entre $1 < y^+ < 5$. Les résultats de ces travaux feront l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) Hettler, Muntzer et Scrivener, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4201.

(2) J. P. Hettler, *Thèse d'Ingénieur-Docteur* (sous presse).

(3) Knudsen-Katz, *Fluid dynamics and heat transfer*, Chemical Engineering Series, Londres, 1958.

(4) J. Rotta, *Ing. Archiv.*, 18, 1950, p. 277-280.

(5) Reichardt, *Z. A. M. M.*, 31, 1951, p. 208-219.

(6) Sleicher, *Trans. Amer. Soc. Mec. Eng.*, 80, 1958, p. 693-704.

(Laboratoire de mécanique des fluides,
Faculté des Sciences, 2, rue Boussingault, Strasbourg.)

HYDRODYNAMIQUE. — *Écoulement consécutif à la suppression d'un barrage dans un canal horizontal de section rectangulaire.* Note (*) de MM. **Jacques Estrade** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Léopold Escande.

La rupture non instantanée d'un barrage est analysée par la méthode des caractéristiques; une hypothèse simple est proposée au sujet de la discontinuité. Une explication est ainsi donnée d'un désaccord entre l'expérience et la théorie de la rupture instantanée.

1. Au sujet de la rupture d'un barrage, dans un canal horizontal à section rectangulaire et sans eau à l'aval, on connaît la solution calculée par Ritter [1] en supposant le frottement nul et la rupture instantanée : la célérité réduite du front aval [*voir* form. (1)] est 2, le profil de la surface libre est une parabole, concave vers le haut. Les expériences de Dressler [2], puis celles de Cavaillé [3] et celles de l'un de nous, donnent une célérité plus petite et, en amont du barrage, un profil concave vers le bas. Notre but est d'expliquer le désaccord par un calcul tenant compte de la durée de la rupture.

2. Nos essais ont été réalisés dans deux canaux, l'un de largeur $b = 0{,}50$ m, de longueurs $L_1 = 23{,}9\ b$ à l'amont et $L_2 = 19{,}3\ b$ à l'aval, avec deux profondeurs initiales amont, $\bar{z}_0 = 0{,}8\ b$ ou $0{,}4\ b$; l'autre est de largeur moitié $b' = 0{,}25$ m, de longueurs $L'_1 = 2{,}8\ b'$ à l'amont, et $L'_2 = 5{,}2\ b'$ à l'aval, avec la profondeur amont $\bar{z}_0 = 0{,}8\ b'$. La rupture était simulée par la levée verticale d'une vanne avec une durée réduite τ [*voir* form. (1)] voisine de 2. Dans le petit canal, le profil de la surface libre a été cinématographié à 1000 images/s; dans le grand canal, l'altitude de la surface libre a été enregistrée en fonction du temps par 15 capteurs à impédance électrique, conçus au Centre de Recherches et d'Essais de Chatou. Chaque capteur, composé d'un archet isolant supportant deux fils fins en platine (diamètre: 0,3 mm, entre-axe : 10 mm), était traversé par un courant dont l'intensité, sensiblement proportionnelle à la profondeur d'eau, était enregistrée graphiquement. Le circuit de mesure et d'amplification comportait pour chaque groupe de cinq voies un générateur basse fréquence et un adaptateur et, pour chaque voie, un amplificateur démodulateur avec gain variable et correction de zéro.

3. On aura au barrage, pendant toute la durée τ de la rupture, une discontinuité; pendant cette durée, la méthode des caractéristiques appliquée aux équations de Saint-Venant [4] ne pourra être utilisée que séparément de chaque côté.

$\bar{t}$, $\bar{u}$ et $\bar{c} = \sqrt{g\bar{z}}$ désignant la date, la vitesse et la célérité, et t, u, $c = \sqrt{z}$ la date, la vitesse et la célérité réduites [2], on pose

$$(1) \qquad t = \bar{t}\sqrt{\frac{g}{\bar{z}_0}}, \qquad u = \frac{\bar{u}}{\sqrt{g\bar{z}_0}}, \qquad c = \frac{\bar{c}}{\sqrt{g\bar{z}_0}} = \sqrt{\frac{\bar{z}}{\bar{z}_0}}.$$

Les équations classiques des deux familles de caractéristiques sont

$$(2) \qquad \frac{dx}{dt} = u + \varepsilon c, \qquad u + 2\varepsilon c = \text{Cte}, \qquad \varepsilon = \pm 1.$$

Les indices 1 et 2 désigneront les grandeurs au droit du barrage, en amont et en aval.

Entre u_1 et c_2, on a une relation fournie par les équations de la famille de caractéristiques ($\varepsilon = +1$),

(3) $$u_1 + 2c_1 = u_\infty + 2c_\infty, \qquad \text{soit} \quad u_1 + 2c_1 = 2.$$

On va supposer que la vanne est levée linéairement en fonction du temps,

(4) $$z_2 = c_2^2 = \alpha t \qquad (\alpha = \text{Cte}).$$

Entre les grandeurs aval et amont, on a la relation exprimant la conservation de la masse

(5) $$u_1 c_1^2 = u_2 c_2^2.$$

Une quatrième relation est nécessaire; nous avons convenu de poser, pendant toute la durée de la levée, la relation simple

(6) $$u_2 = c_1, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \overline{u}_2 = \sqrt{g\overline{z}_1}.$$

En effet, d'une part, cette condition est réalisée exactement, selon le calcul de Ritter, au moment où la vanne quitte l'eau. D'autre part, elle est approximativement valable *au début* de la levée de la vanne; on le voit en raisonnant, à ce moment-là comme si le mouvement était permanent : en appliquant le théorème de Bernoulli, on aurait, avec un coefficient de débit φ, un débit par unité de largeur

$$\overline{u}_2 \overline{z}_2 \cong \varphi\, \overline{z}_2 \sqrt{2g\overline{z}_1};$$

ainsi la relation (6) équivaut à donner à φ la valeur acceptable $1/\sqrt{2}$.

Des quatre équations précédentes, on déduit pour $t < \tau$, respectivement en amont et en aval

(7) $$\begin{cases} u_1 = 1 - \sqrt{1 - 2\alpha t}, \\ c_1 = \alpha \dfrac{t}{u_1}; \end{cases}$$

(8) $$\begin{cases} u_2 = c_1, \\ c_2 = \sqrt{\alpha t}, \end{cases}$$

d'où $\tau = 4/(9\alpha)$.

A partir de l'instant où la discontinuité disparaît, $t > \tau$, on retrouve la solution de Ritter :

$$u_1 = c_1 = u_2 = c_2 = \frac{2}{3}.$$

4. L'épure des caractéristiques (2) a été tracée dans le plan des données (x, t) (*fig.* 1) vers l'amont et vers l'aval, à partir du barrage, où (7) et (8) fournissent les valeurs des inconnues u et c. Les régions I et II correspondent à l'aval; leur frontière est la caractéristique ($\varepsilon = +1$) qui passe par $x = 0$, $t = \tau$. La région III correspond à l'amont. Les caractéristiques ($\varepsilon = -1$) des régions II et III sont rectilignes. La construction

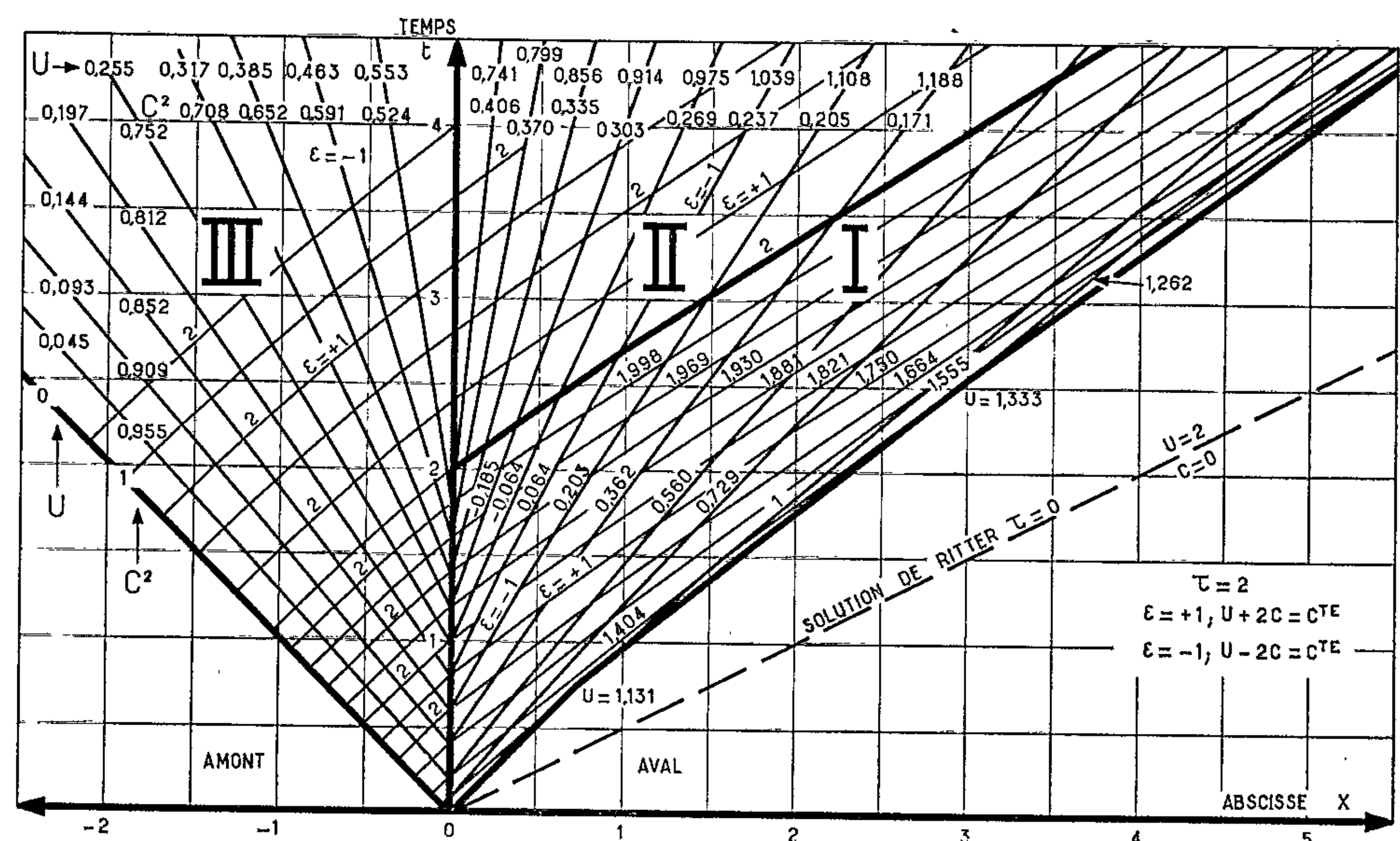


Fig. 1. — Épure des caractéristiques.

a été faite pour $\tau = 2$. La figure 2 donne le profil unique de surface libre calculé par Ritter, puis les profils calculés à partir de l'épure précédente pour les valeurs $t = 0{,}5$; 1; 1,5; 2; 4 (ils sont concaves vers le bas), enfin

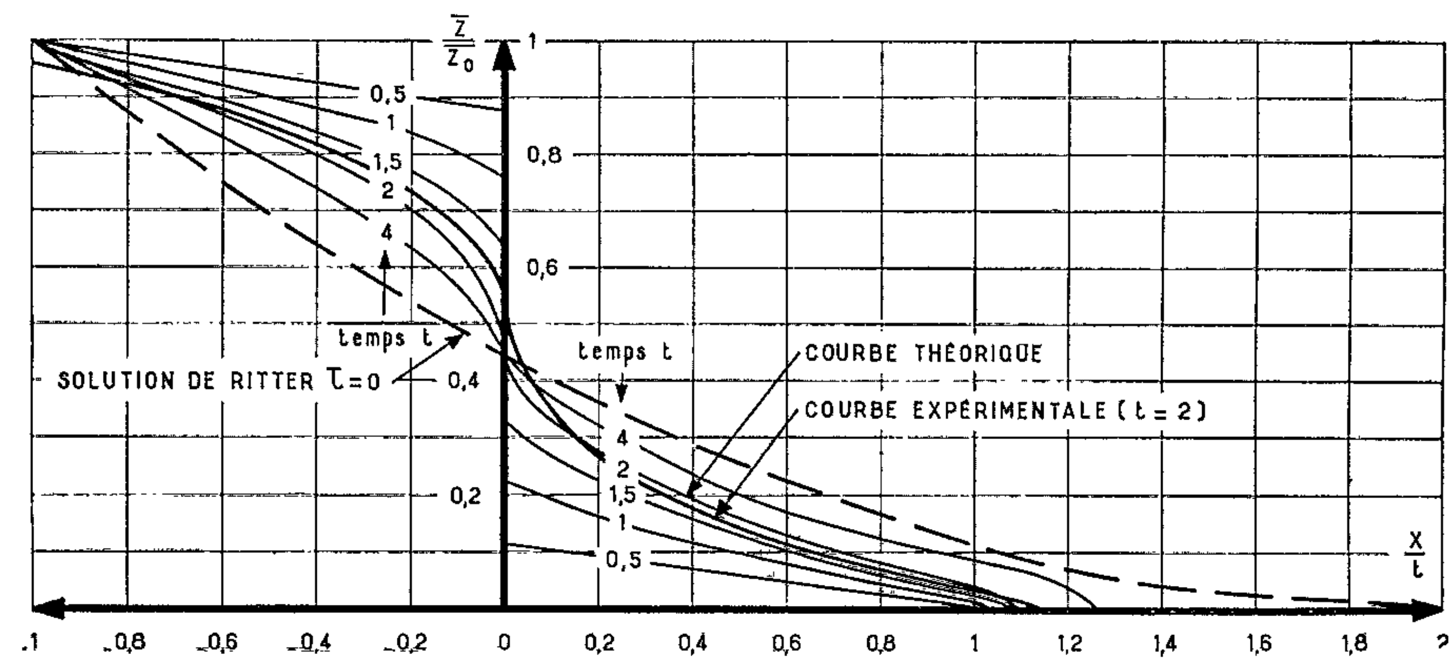


Fig. 2. — Profils de la surface libre.

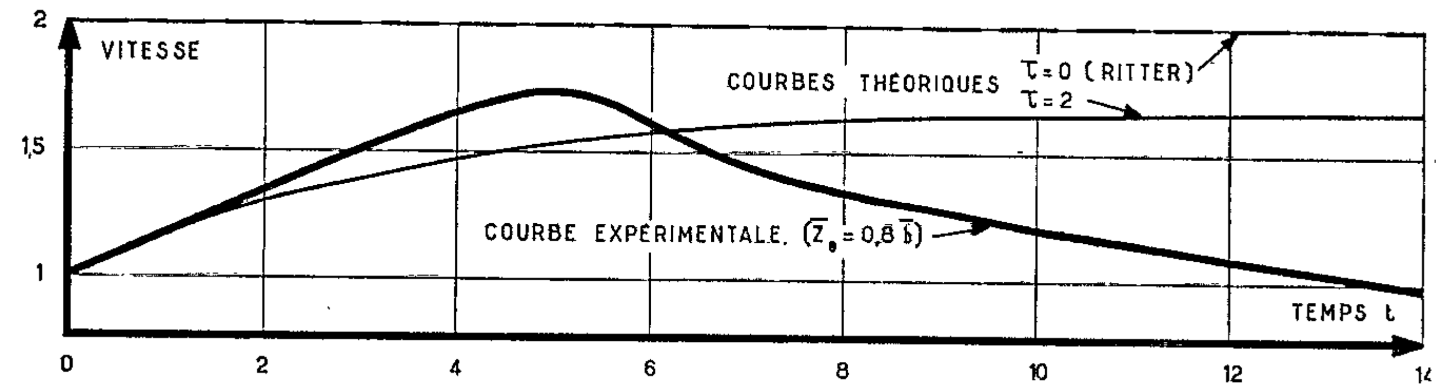


Fig. 3. — Vitesses du front aval.

un profil expérimental obtenu à $t = \tau$. La figure 3 donne les valeurs calculées et expérimentales de la vitesse x/t du front aval, lorsque la profondeur d'eau initiale amont z_0 vaut 0,8 b dans le grand canal.

On remarque que la courbe $x/t = f(t)$ déduite de notre épure est en bon accord avec l'expérience pour $t < \tau$. Pour $t = 0$, on obtient $x/t = 1$, valeur qui n'est pas seulement une valeur approchée fournie par l'extrapolation graphique; on la déduit aussi des équations (2).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) A. Ritter, *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure*, 46, 1892, p. 947.

(2) R. F.-Dressler, *J. Res. National Bureau of Standards*, 49, n° 3, 1952, p. 217-225.

(3) Y. Cavaillé, *Thèse*, Paris, juin 1962 (Publ. Sc. Techn. Min. Air, à paraître).

(4) A. J. C. Barré de Saint-Venant, *Comptes rendus*, 73, 1871, p. 147 et 237.

(Institut de Mécanique des fluides,
5, boulevard Paul Painlevé, Lille, Nord.)

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les phénomènes élastiques dans les voiles de roues frettées.* Note (*) de MM. **Pierre Hémard** et **Albert Kammerer**, présentée par M. Henri Villat.

L'étude conduit à une méthode générale permettant la mise en équations du problème relatif au calcul des contraintes dans les voiles de roues du matériel ferroviaire. Elle met nettement en évidence l'influence de divers paramètres dont l'étude purement expérimentale serait longue et délicate.

Les contraintes dans les voiles de roues des véhicules ferroviaires, monoblocs ou bandagées, peuvent être déterminées statiquement ou dynamiquement à l'aide d'extensomètres à fils résistants ou par photo-élasticimétrie. Mais ces deux méthodes ne permettent pas facilement l'étude de l'influence souvent importante d'une modification de la forme géométrique d'un élément de roue, de la position du bandage, à moins de confectionner autant de roues qu'il est nécessaire pour l'étude de ces différents paramètres. Par conséquent, il est intéressant de déterminer par le calcul les contraintes produites dans les roues par le calage de la roue sur l'axe et, éventuellement, le frettage du bandage (contraintes fixes), ainsi que par l'effet d'une force localisée due à la réaction du rail ou du contre-rail (contraintes périodiques par suite du roulement).

1. *Action du calage et du frettage.* — Les déformations et les contraintes étant de révolution par rapport à l'axe de la roue, le calcul est fait en décomposant le moyeu, le voile et la jante en anneaux à section méridienne rectangulaire, soumis chacun à l'action des forces et couples exercés par les anneaux voisins. Les conditions de continuité au passage d'un anneau au suivant tiennent compte, soit de l'existence du serrage initial prévu pour les surfaces mises en contact au calage et au frettage, soit, pour les autres, de l'identité de leurs déplacements. Les actions exercées par un anneau sur le suivant se réduisent à une force répartie radiale et à un couple réparti dont l'axe est tangent à sa ligne moyenne. Ces actions provoquent une déformation qui se compose, pour tous les anneaux, d'une rotation autour de leur ligne moyenne et d'une augmentation (ou diminution) du rayon de cette ligne moyenne. Ces déformations engendrent des contraintes radiales et circonférentielles de compression ou de traction, et de flexion. La jante, le bandage et le moyeu ayant, contrairement au voile, une grande épaisseur, ne supportent pratiquement aucune contrainte de flexion.

2. *Action d'une force concentrée appliquée au bandage.* — L'étude est limitée à celle d'un voile plan qui se comporte comme une plaque mince encastrée sur le moyeu suivant le périmètre de rayon a, et assemblée rigidement sur son contour de rayon b à l'ensemble jante-bandage assimilé à un anneau mince dont la rigidité à la torsion est μJ, les moments d'inertie

principaux de sa section I^2 et I^3 (indices : 1, sens circonférentiel de la roue; 2, radial; 3, parallèle à l'axe de l'essieu).

La force située dans un plan méridien de la roue admet comme composantes P^2 et P^3, son point d'application sur le bandage est repéré (o, l^2, l^3) par rapport au centre de gravité de la section méridienne de l'ensemble bandage-jante; le plan de la ligne moyenne, de rayon ρ, de cet ensemble, est décalé de d par rapport au plan médian du voile d'épaisseur h.

Les contraintes sont déterminées par l'intermédiaire des forces de liaison entre la jante et le voile. Les composantes de celles-ci sur l'axe d'indice i peuvent être définies par des séries trigonométriques paires ou impaires, dont les coefficients des termes d'ordre n sont notés f_n^i pour les forces, et m_n^i pour les moments ($m_n^3 = 0$). En exprimant que les déplacements du périmètre intérieur de l'anneau sont égaux à ceux de la périphérie du voile, on ramène la détermination des différents coefficients d'ordre $n (n \geqq 2)$ à la résolution d'un système de 13 équations linéaires :

$$A_n a^n + B_n a^{-n} + C_n a^{n+2} + D_n a^{-n+2} = 0;$$

$$n A_n a^{n-1} - n B_n a^{-n-1} + (n+2) C_n a^{n+1} + (-n+2) D_n a^{-n+1} = 0;$$

$$\frac{n^2-1}{\rho}[A_n b^n + B_n b^{-n} + C_n b^{n+2} + D_n b^{-n-2}]$$

$$= \frac{1}{\mu J}\left[\frac{\rho}{n} - n(\rho - b)\right]\left\{-\frac{\rho P^3}{n\pi} + \frac{1}{\pi}\frac{n}{n^2-1}[(\rho + l^2) P^3 + l^3 P^2]\right.$$

$$\left. + b\left[-\frac{1}{n^2-1}[d(f_n^1 + nf_n^2) + nbf_n^3 - m_n^1 + m_n^2] + \frac{\rho}{n} f_n^3\right]\right\}$$

$$+ \frac{1}{n^2-1}\frac{b}{EI^2}\left\{\frac{1}{\pi}[(\rho + l^2) P^3 + l^3 P^2] - b[d(nf_n^1 + f_n^2) + bf_n^3 - m_n^1 + nm_n^2]\right\};$$

$$\frac{n^2-1}{\rho}[n A_n b^{n-1} - n B_n b^{-n-1} + (n+2) C_n b^{n+1} + (-n+2) D_n b^{-n+1}]$$

$$= \frac{n}{\mu J}\left\{-\frac{\rho P^3}{n\pi} + \frac{1}{\pi}\frac{n}{n^2-1}[(\rho + l^2) P^3 + l^3 P^2]\right.$$

$$\left. + b\left[-\frac{1}{n^2-1}[d(f_n^1 + nf_n^2) + nbf_n^3 - m_n^1 + m_n^2] + \frac{P}{n} f_n^3\right\}\right.$$

$$+ \frac{1}{n^2-1}\frac{1}{EI^2}\left\{\frac{1}{\pi}[(\rho + l^2) P^3 + l^3 P^2] - b[d(nf_n^1 + f_n^2) + bf_n^3 - m_n^1 + nm_n^2]\right\};$$

$$-n(1+\nu) a_n b^{n-1} + [-n + 2 - \nu(n+2)] b_n b^{n+1} + n(1+\nu) a'_n b^{-n+1}$$

$$+ [n + 2 + \nu(n-2)] b'_n b^{-n+1} = \frac{1}{(n+1)(n-1)}\frac{\rho^2}{I^3}\left\{-\frac{b^2}{n} f_n^1 + \frac{\rho}{n^2-1}\left[b(nf_n^1 + f^n) - \frac{P^2}{\pi}\right]\right\};$$

$$n(1+\nu) a_n b^{n-1} + (n + 4 + n\nu) b_n b^{n+1} + n(1+\nu) a_n^1 b^{-n-1} + (n - 4 + n\nu) b_n^1 b^{-n+1}$$

$$= -\frac{1}{n(n+1)(n-1)}\frac{\rho^2}{I_3}\left\{-\frac{b^2}{n} f_n^1 + \frac{\rho}{n^2-1}\left[b(nf_n^1 + f_n^2) - \frac{P^2}{\pi}\right]\right\};$$

$$n(n-1)(1-\nu) A_n b^{n-2} + n(n+1)(1-\nu) B_n b^{-n-2} + (n+1)[n(1-\nu) + 2(1+\nu)] C_n b^n$$

$$+ (n-1)[n(1-\nu) - 2(1+\nu)] D_n b^{-n} = -12(1-\nu^2)\frac{m_n^1}{Eh^3};$$

$$n(n+1) A_n b^{n-2} + n(n+1) B_n b^{-n-2} - n(n+1) C_n b^n + n(n-1) D_n b^{-n} = -12(1-\nu)\frac{m_n^1}{Eh^3};$$

$$- (n + 1) C_n b^{n-1} + (n - 1) D_n b^{-n-1} = - 3 (1 - \nu^2) \frac{f_n^3}{n E h^3};$$

$$n (- n + 1) a_n b^{n-2} + (n + 1) (- n + 2) b_n b^n - n (n + 1) a'_n b^{-n-2}$$
$$- (n - 1) (n + 2) b'_n b^{-n} = - \frac{f_n^2}{h};$$

$$(n - 1) a_n b^{n-2} + (n + 1) b_n b^n - (n + 1) a'_n b^{-n-2} - (n - 1) b'_n b^{-n} = \frac{f'_n}{nh}$$

$$- n (1 + \nu) a_n a^{n-1} + [- n + 2 - \nu (n + 2)] b_n a^{n+1} + n (1 + \nu) a'_n a^{-n-1}$$
$$+ [n + 2 + \nu (n - 2)] b'_n a^{-n+1} = 0;$$

$$n (1 + \nu) a_n a^{n-1} + (n + 4 + n\nu) b_n a^{n+1} + n (1 + \nu) a'_n a^{-n-1} + (n - 4 - n\nu) b'_n a^{-n+1} = 0.$$

Les inconnues comprennent, en plus des f_n^l et m_n^l les constantes $A_n B_n C_n D_n$, $a_n b_n a'_n b'_n$ qui s'introduisent dans les calculs.

Les systèmes correspondant à $n = 0$ et $n = 1$ sont analogues, mais ils ne peuvent pas être déduits des expressions générales données ci-dessus.

3. Dès maintenant, nous avons pu tirer de cette étude un certain nombre de résultats numériques intéressants :

— accord avec les résultats obtenus expérimentalement par extensomètres à fils résistants;

— influence de la position du bandage sur la jante : dans le cas d'un frettage de 42 mm de largeur, un faible déplacement du bandage, de 0,5 mm, effectué parallèlement à l'axe de la roue, provoque une modification notable des contraintes, 7 %, dans la partie du voile voisine de la jante;

— influence de la forme du voile de roue (plan ou conique) sur les contraintes de frettage et de calage;

— influence du profil des surfaces destinées aux calages et aux frettages : les deux surfaces destinées à être mises en contact sont en principe cylindriques. Elles peuvent, à la rigueur, être faiblement coniques à condition que leur conicité soit identique et de même sens. Les calculs montrent qu'une différence de conicité de $6 . 10^{-4}$ rad provoque dans le voile une augmentation des contraintes égale à 30 % au voisinage de la jante dans le cas d'un frettage de 42 mm de largeur, le serrage étant de 0,26 mm sur un diamètre de 379,90 mm.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(13, *rue de Douai, Paris,* 9e.)

PLASTICITÉ. — *Écrouissage des métaux.* Note (*) de M. **Bui Huy Duong**, présentée par M. Albert Caquot.

On étudie la variation, avec l'écrouissage, de la frontière de plasticité, sur des éprouvettes métalliques soumises à torsion et traction (ou compression) combinées.

Les déformations permanentes, qui apparaissent au-delà du seuil de plasticité, provoquent, même lorsqu'elles sont très faibles, des modifications importantes des propriétés mécaniques des métaux. On désigne l'ensemble de ces modifications, telles que le changement de forme de la surface de charge dans l'espace des contraintes σ_{ij}, sous le nom d'écrouissage.

Nous avons étudié, sur des tubes minces, et dans le cas d'un chargement complexe — torsion (contrainte τ) et traction ou compression (contrainte σ) combinées — la variation, avec l'écrouissage, de la frontière de charge dans le plan (σ, τ). Pour réduire la dispersion des résultats, le même tube a servi pour suivre toute l'évolution de la frontière de charge. Mais la détermination expérimentale du seuil de plasticité entraînant une déformation permanente systématique, nous avons été amené à fixer cette déformation à une valeur très faible ($\varepsilon_p = 2.10^{-5}$).

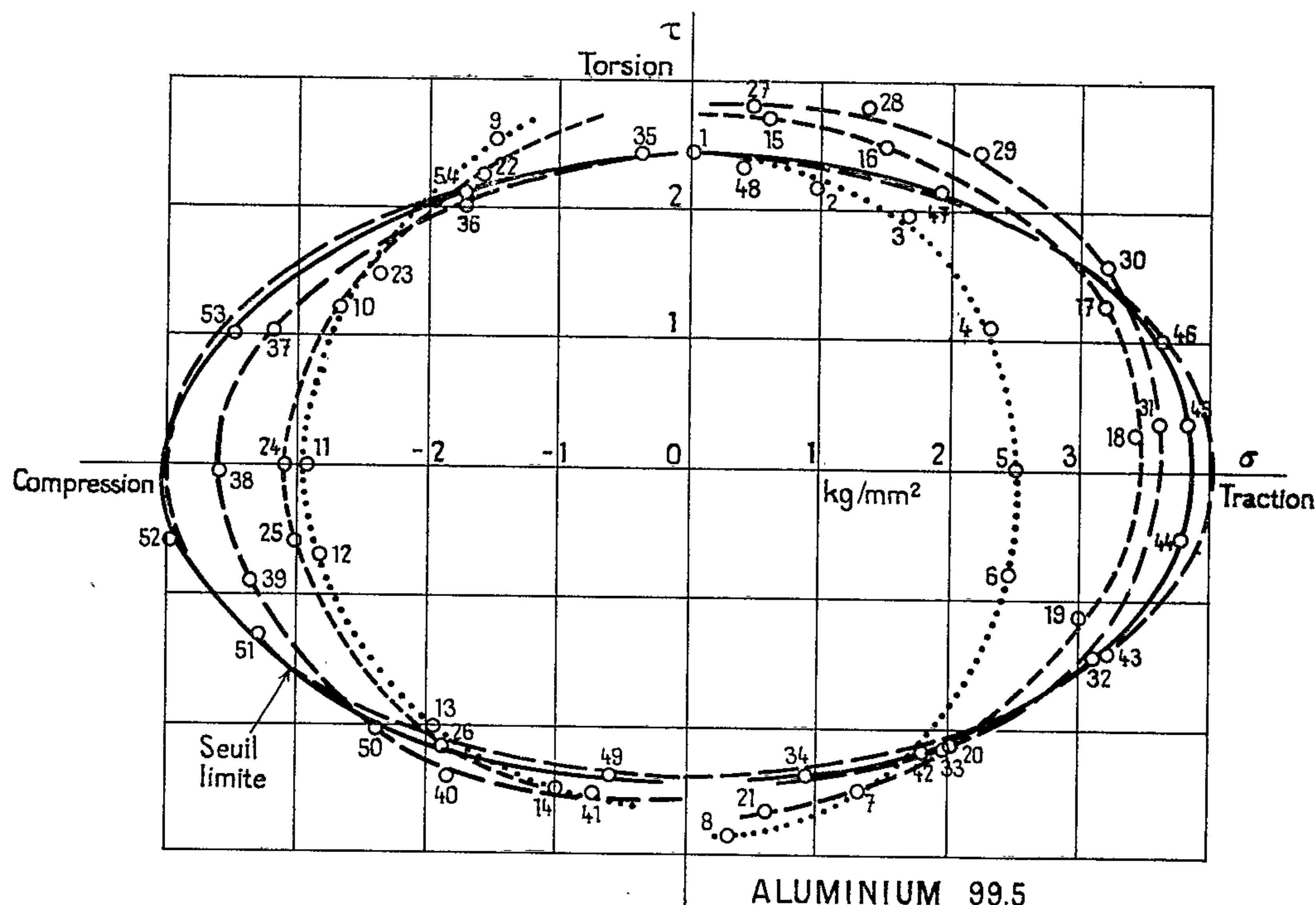


Fig. 1.

1. Ayant assuré aux éprouvettes une bonne isotropie initiale par recuit, nous avons trouvé que les frontières de charge n'étaient pas fermées au début (*fig.* 1 et 2) et n'atteignaient une position stable qu'au bout d'un

certain nombre de cycles d'accommodation dans le plan (σ, τ). Les courbes limites stables définissent ce que nous appellerons le « seuil initial ».

2. Ayant écroui l'éprouvette en imposant, à partir d'un point $M(\sigma_0, \tau_0)$ de la courbe stabilisée des variations notables de contraintes $\Delta\sigma$ et $\Delta\tau$ (*fig.* 3, 4 et 5), nous avons trouvé que la nouvelle frontière de charge était stable dès le premier cycle.

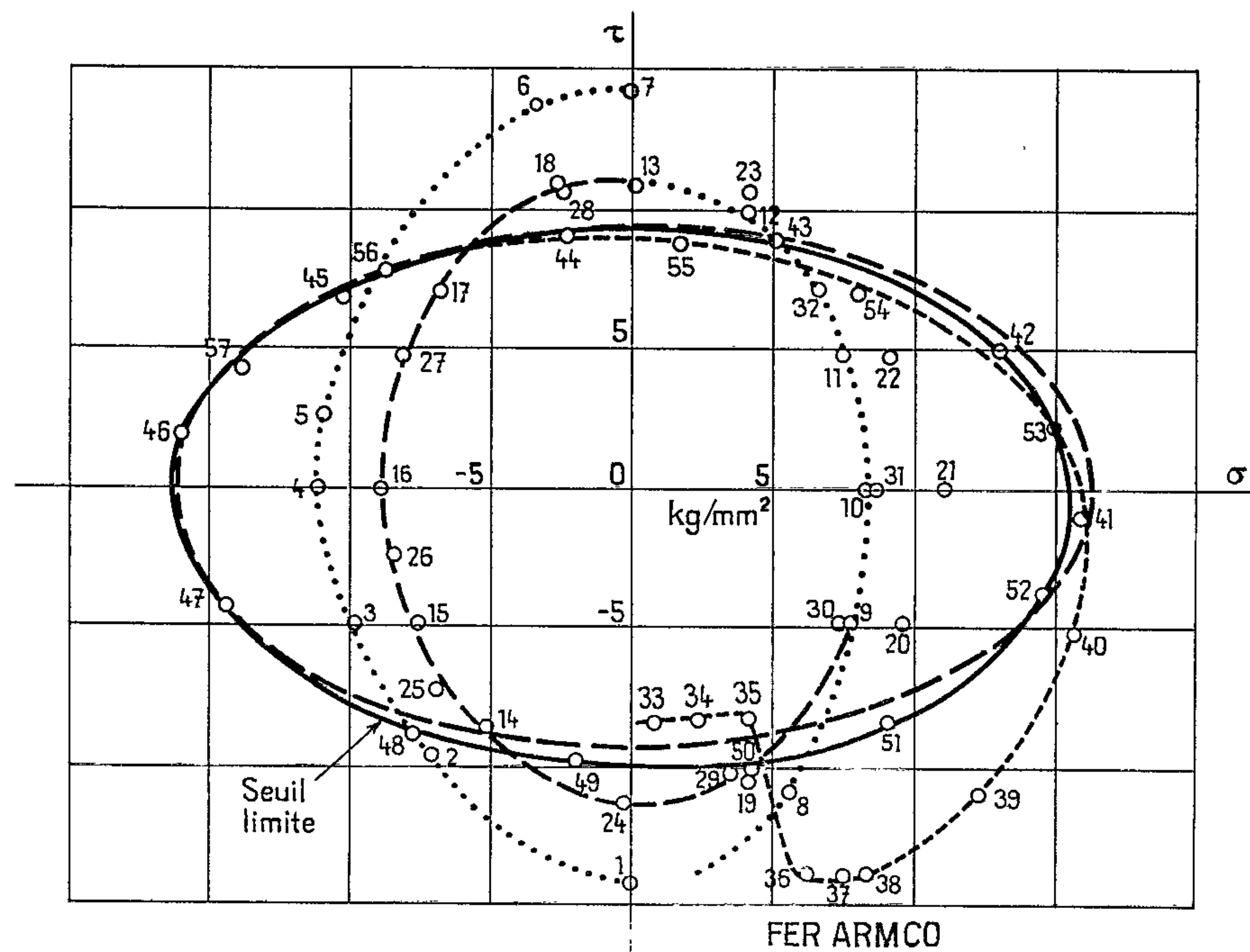


Fig. 2.

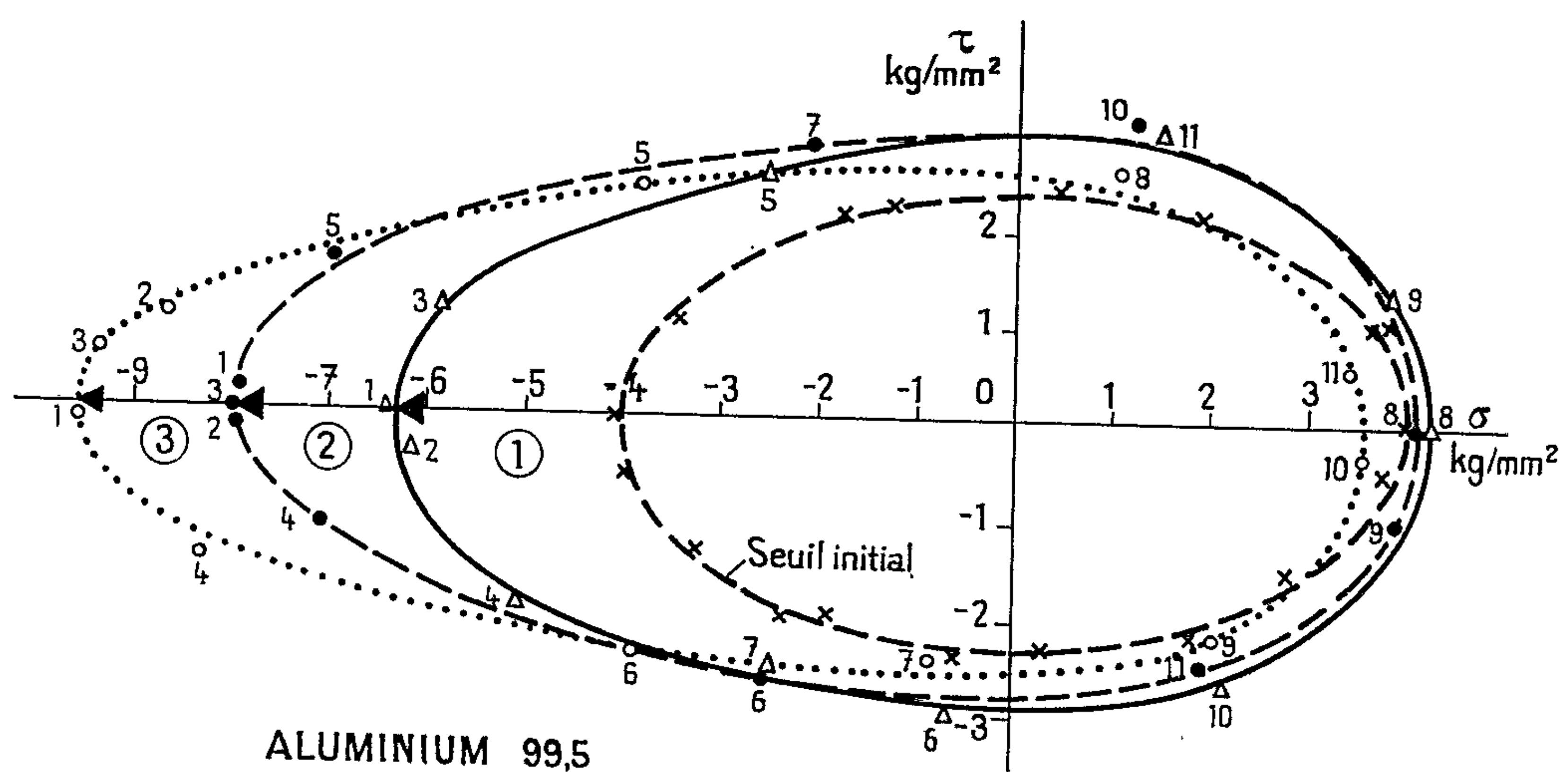


Fig. 3.

La figure 3, relative à un échantillon d'aluminium 99,5 ($\tau_0 = 0$ et $\Delta\tau = 0$) semble indiquer qu'une certaine expansion de la frontière de charge se superpose à l'effet Bauschinger, lequel croît avec $\Delta\sigma$. Il n'y a

pas de point conique sur l'axe σ contrairement aux théories de Batdorf et Budiansky; c'est ce que Bertsh et Findley ([1]) avaient déjà remarqué :

Les deux dernières figures sont relatives à des accroissements de contraintes faits à partir de points quelconques de la frontière, pour quatre trajets de charge rectilignes ($\Delta\sigma = 0$, $\Delta\tau = 0$, trajet radial, trajet tangentiel).

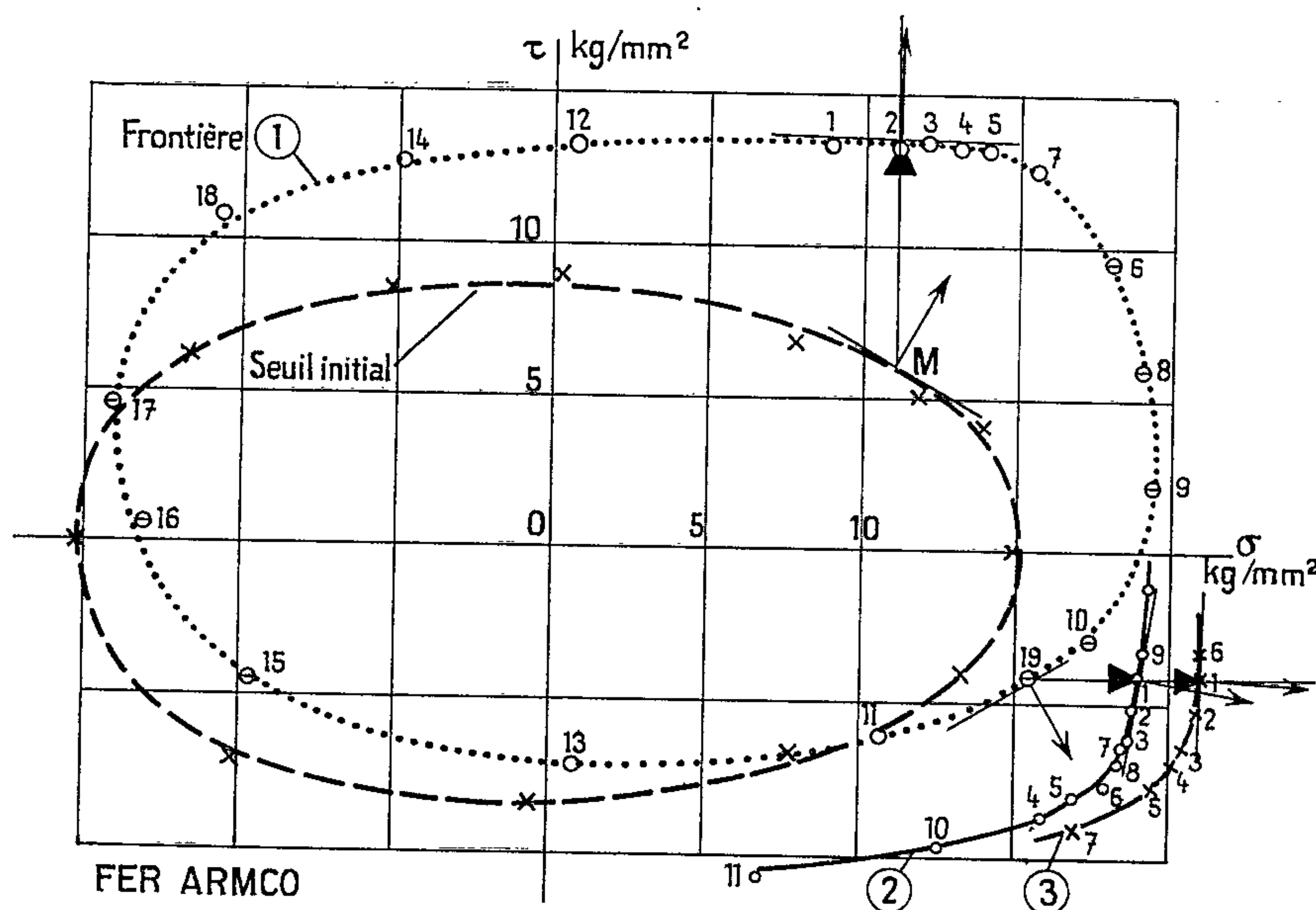


Fig. 4.

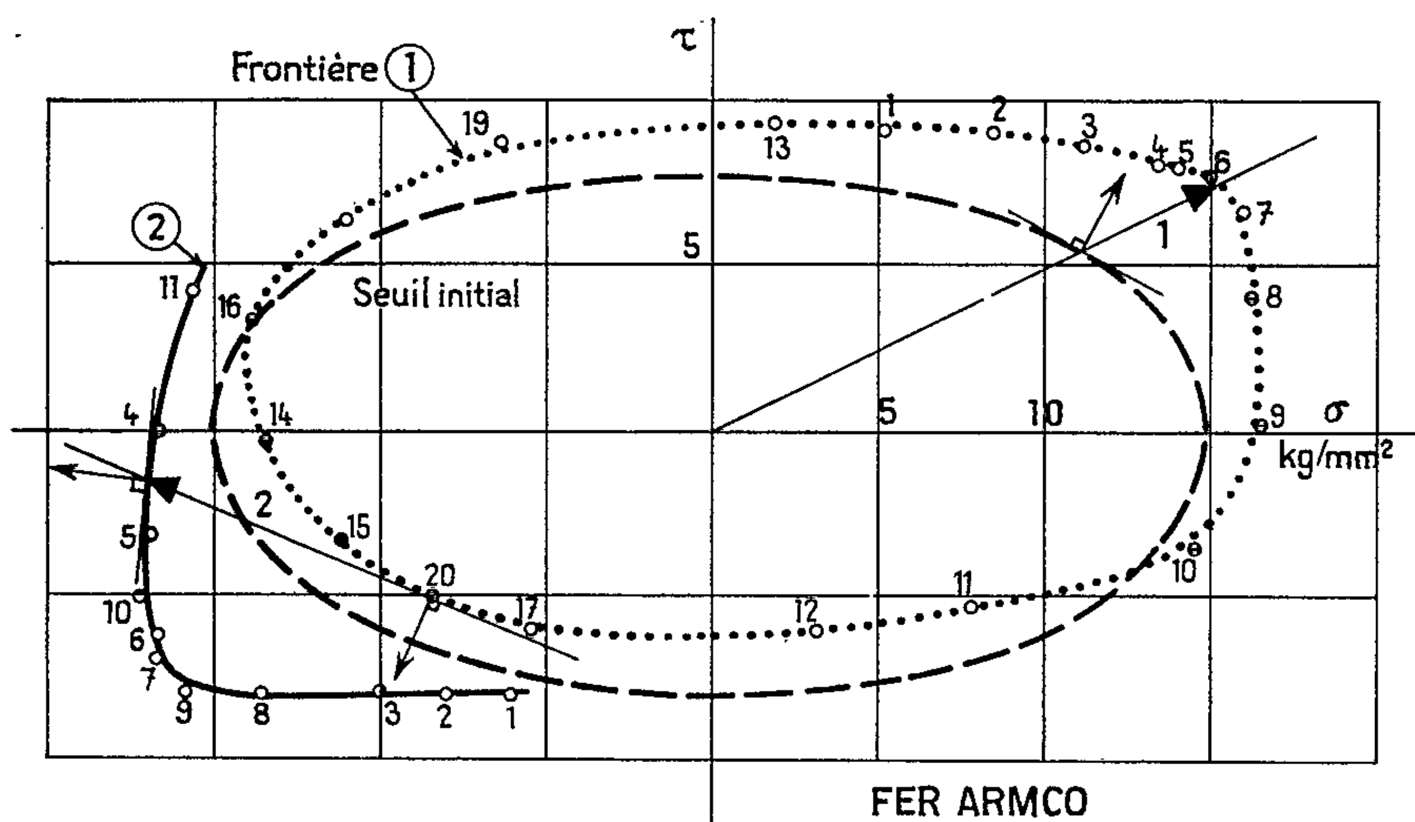


Fig. 5.

On voit que la nouvelle frontière de charge, obtenue après un écrouissage important, ne se déduit de la courbe initiale ni par homothétie (expansion isotrope) ni par translation ([2]).

On remarque que la nouvelle frontière présente une bosse qui rappelle le point conique des théories de glissement mais, en contradiction apparente

avec ces théories, le point conique est loin de coïncider avec le point de charge, sauf dans le cas du trajet radial.

On remarque enfin que, à mesure qu'on décrit le trajet de charge, *la normale à la nouvelle frontière au point de charge tend à se rapprocher de la direction du trajet de charge.*

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) BERTSCH et FINDLEY, *Proceedings of the 4th U. S. National Congress of Applied Mechanics*, 1962.

(2) SHIELD et ZIEGLER, *On Prager's Hardening Rule* (*J. Appl. Math. and Physics*, 1958).

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Nouvelles étoiles variables — dont deux* RR *Lyræ — dans la condensation centrale de la Galaxie et distance de l'amas globulaire O. H. P. n° 1.* Note de M. **Agop Terzan**, transmise par M. Jean Dufay.

La découverte de 101 nouvelles étoiles variables sur des clichés infrarouges pris aux télescopes de 81 et 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence, autour de l'amas globulaire O. H. P. n° 1 et de l'étoile 45 *Ophiuchi*, confirme à nouveau l'appartenance du nuage stellaire B à la condensation centrale de la Galaxie. Deux de ces variables sont du type *RR Lyræ*. L'une semble faire partie de la population du bras le plus interne de la Galaxie, passant à 3 kpc du centre et l'autre, appartenir à l'amas O. H. P. n° 1 avec une distance moyenne de 10,5 kpc du Soleil.

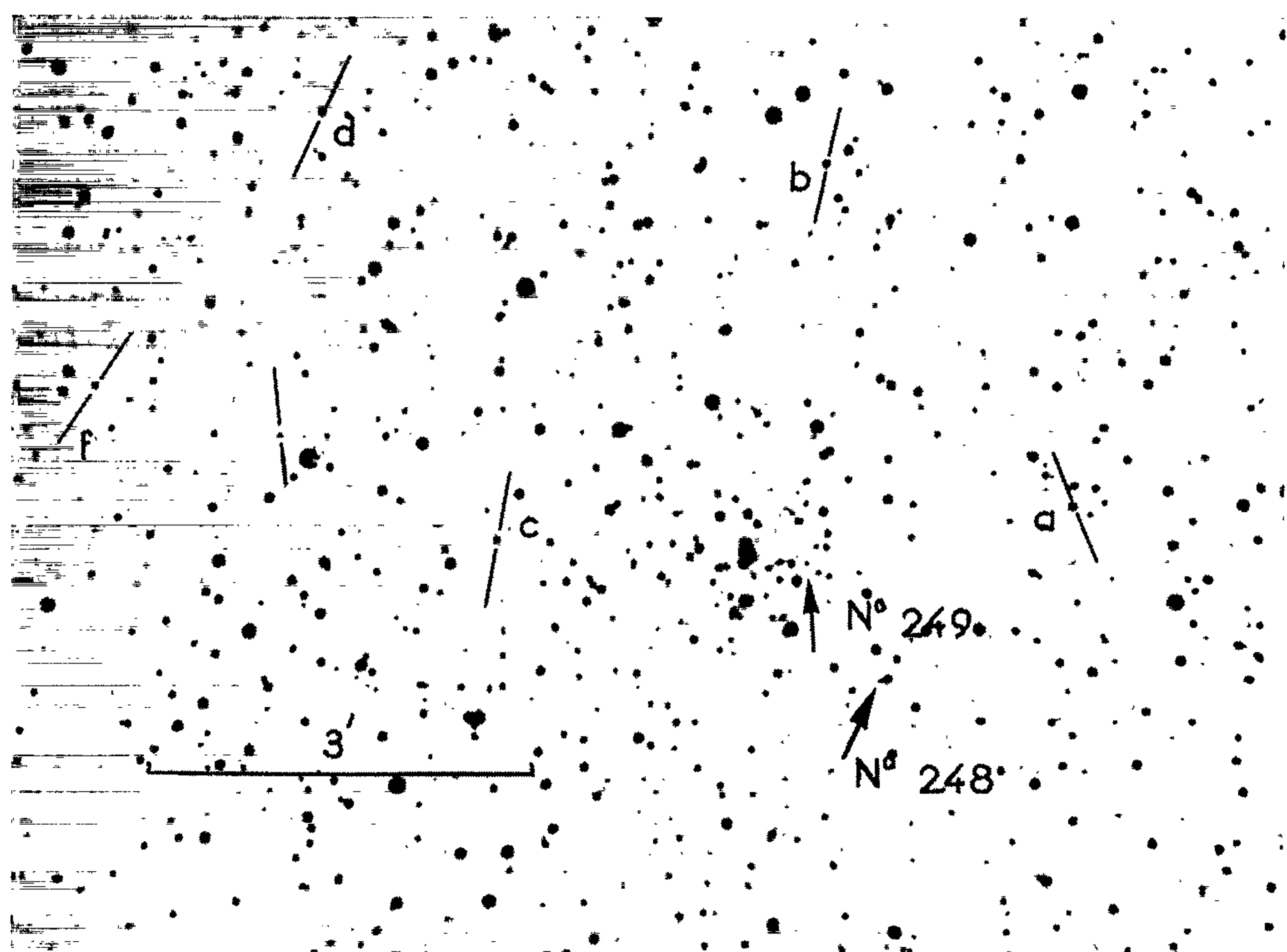
1. J'ai annoncé successivement, dans deux Notes précédentes, [(1), (2)], la découverte de 170 étoiles variables dans deux aires voisines de la direction du centre galactique : autour de l'amas globulaire O. H. P. n° 1 (3) et autour de l'étoile 45 *Ophiuchi*. Presque toutes n'apparaissent que sur les clichés pris dans le proche infrarouge ($\lambda_{moy} = 0{,}83\ \mu$) avec les télescopes de 81 et 193 cm d'ouverture de l'Observatoire de Haute Provence. 29 d'entre elles montrent des variations d'éclat de l'ordre de 0,5 à 0,7 m_{ir} dans un intervalle de 20 à 28 jours et doivent être en majorité des Céphéides de Population II (2), très abondantes, dans les constellations entourant le centre galactique, comme l'a montré P. Th. Oosterhoff (4).

2. Les perfectionnements apportés au comparateur à éclipses de l'Observatoire de Nice, me permettent maintenant de mettre en évidence des variations d'éclat de l'ordre de 0,1 à 0,2 magnitude (mag) et le blink-microscope de l'Observatoire de Lyon atteint à peu près la même sensibilité.

Ainsi, en comparant entre eux et aux clichés antérieurs, les nombreux clichés infrarouges pris en mai, juin et juillet 1964 au télescope de 193 cm, j'ai pu mettre encore en évidence 101 variables nouvelles. Le nombre total de celles-ci, dans les deux aires étudiées, atteint donc maintenant 271, soit, en moyenne, 217 par degré carré. La densité superficielle des variables augmente vers le centre du « nuage infrarouge B » (5). Autour de l'amas O. H. P. n° 1, proche du centre, elle est 2,6 fois plus grande qu'autour de l'amas galactique *Trumpler* 26, situé à la limite ouest du nuage, dont l'appartenance à la condensation centrale de la Galaxie se trouve à nouveau confirmée.

3. Les variables n°s 248 et 249, dont la position est indiquée sur la figure 1, possèdent des périodes très courtes. La première est voisine de l'amas globulaire O. H. P. n° 1, la seconde appartient probablement à l'amas lui-même. Leurs variations d'éclat dans un intervalle de 8 jours ont été étudiées sur sept clichés (dont deux pris au cours de la même nuit) au moyen du photomètre à iris de l'Observatoire de Lyon. Une courbe de calibration a été tracée avec six étoiles de comparaison voisines (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* sur la figure 1) dont les magnitudes infrarouges, déterminées précé-

demment, s'échelonnent entre 13,98 et 14,40 m_{ir}. J'ai dû extrapoler légèrement cette courbe dans le cas de l'étoile n° 249, ne disposant pas de m_{ir} assez précises pour les étoiles plus faibles que $m_{ir} = 14{,}4$ mag. Il est possible que l'éclat de cette étoile ait été, par suite, légèrement surestimé, ce qui pourrait introduire une erreur systématique de l'ordre



de + 0,1 mag sur toutes les mesures de l'étoile n° 249. Les magnitudes obtenues sont données dans le tableau ci-après :

Cliché N°	Durée de la pose (mn).	Époque du milieu de la pose.	m_{ir}. N° 248.	m_{ir}. N° 249.
Pa 234...........	20	1963. Juin 20,994	14,42	14,60
245...........	20	23,010	14,41	14,50
252...........	22	24,025	14,32	14,58
258...........	20	25,995	14,42	14,51
261...........	20	26,056	14,32	14,48
267...........	30	26,995	14,30	14,61
273...........	27	28,962	>14,33	14,61

La réalité des variations ne paraît pas douteuse, malgré la petitesse de leur amplitude (0,12 et 0,13 mag), car la répétition des mesures montre que l'erreur quadratique moyenne sur les magnitudes ne dépasse pas ± 0,02 mag. De plus, ces variations se produisant souvent en sens inverse pour les deux étoiles, ne peuvent résulter de quelque imperfection des clichés.

....

Il s'agit donc fort probablement des deux premières *RR Lyræ* observées à l'intérieur du nuage B. L'amplitude trouvée est bien de l'ordre de grandeur attendu pour de telles étoiles dans le proche infrarouge ([6]). L'augmentation d'éclat de 0,10 mag observée à 0,06 jour d'intervalle (Pa 258 et 261) est particulièrement caractéristique dans le cas de l'étoile n° 248.

4. On ne connaît pas actuellement les magnitudes absolues infrarouges des Céphéides de Population II. Il est donc nécessaire de passer par l'intermédiaire des magnitudes photographiques pour chercher à appliquer la relation « période-luminosité ».

Le graphique construit en portant en abscisses les magnitudes infrarouges m_{ir}, en ordonnées les magnitudes photographiques m_{pg} de 2 600 étoiles situées dans les deux aires étudiées montre que les points correspondant à un très grand nombre d'étoiles se placent au voisinage de la droite

$$m_{pg} = 1{,}60\, m_{ir} - 6{,}40. \qquad (1)$$

D'autres, en plus petit nombre, s'alignent sensiblement sur une deuxième droite

$$m_{pg} = 1{,}89\, m_{ir} - 7{,}12 \qquad (2)$$

qui concerne des étoiles plus rougies, probablement de Population II.

Si les variables n°s 248 et 249 appartenaient à la première famille d'étoiles, leurs magnitudes photographiques seraient inférieures à $m_{pg} = 18{,}0$ mag. Or elles sont invisibles sur les clichés pris en lumière bleue au télescope de 193 cm qui montrent, avec 20 mn de pose, les étoiles jusqu'à $m_{pg} = 19{,}5$ mag.

Si au contraire elles appartiennent à la seconde famille, à leurs magnitudes médianes infrarouges $m_{ir} = 14{,}36$ et $14{,}60$ (valeur adoptée au lieu de 14,54 pour tenir compte de l'erreur systématique probable, signalée plus haut) correspondent respectivement $m_{pg} = 20{,}0$ et $m_{pg} = 20{,}5$ mag, ce qui rend compte de leur absence sur nos clichés.

En prenant pour magnitude absolue photographique des *RR Lyræ* de Population II, la valeur $\overline{M}_{pg} = +0{,}4$ mag actuellement admise et en évaluant l'absorption photographique totale devant le nuage B à $\overline{A}_{pg} = +5{,}0$ mag suivant une discussion récente ([7]), on trouve comme distance des deux étoiles au Soleil :

N° 248 : $r = 8{,}3$ kpc ; N° 249 : $r = 10{,}5$ kpc.

La première, plus proche, pourrait être liée au bras de spirale le plus interne de la Galaxie, étudiée récemment par G. W. Rougoor ([8]) sur l'hydrogène neutre et dont l'axe passe à 3 kpc du centre.

La seconde indique très probablement la distance de l'amas globulaire O. H. P. n° 1 lui-même, que j'ai évalué précédemment par des méthodes différentes à 10,5 kpc [([2]), ([7])].

(1) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1080.
(2) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 456.
(3) J. DUFAY, P. BERTHIER et B. MORIGNAT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 478.
(4) *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 13, 1956, p. 67.
(5) A. A. KALINIAK, W. J. KRASSOVSKY et W. B. NIKONOV, *Dokl. Akad. Nauk.*, 66, 1949, p. 25; *Izvestia Obs. Crimée*, 5, 1951, p. 119; J. DUFAY, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 451.
(6) V. V. PROKOFYENA, *Izvestia Observatoire Crimée*, 25, 1961, p. 3; P. MIANES, *Ann. Astrophys.*, 26, 1963, p. 1.
(7) A. TERZAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4439.
(8) *Bull. Astron. Inst. Netherlands*, 17, n° 6, 1964, p. 381.

(*Observatoires de Haute Provence, de Lyon et de Nice*
et *Observatoire de Lyon, Saint-Genis-Laval, Rhône.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Diffraction d'une onde électromagnétique plane par un cylindre elliptique parfaitement conducteur. Étude de la convergence des séries obtenues.* Note de M. **Louis Robin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous prenons des coordonnées du cylindre elliptique, t et z, reliées aux coordonnées cartésiennes correspondantes, x et y, par la formule

(1) $$x + iy = c(\operatorname{ch} z \cos t + i \operatorname{sh} z \sin t).$$

c désigne la demi-distance focale du système double orthogonal d'ellipses et d'hyperboles homofocales.

Le cylindre diffractant correspond à $z = z_0$ et les deux demi-axes de sa section droite sont :

(2) $$a = c \operatorname{ch} z_0, \qquad b = c \operatorname{sh} z_0.$$

L'axe du cylindre est perpendiculaire au plan (x, y) et l'onde incidente est parallèle à cet axe. Elle dépend du temps t au moyen du facteur $e^{+i\omega t}$ et l'axe Ox fait l'angle α avec la direction de propagation de cette onde. Nous supposons que le champ électrique correspondant $\vec{E}$ est parallèle aux génératrices du cylindre (*polarisation horizontale*).

L'équation de Helmholtz se sépare en une équation de Mathieu vérifiée par les fonctions angulaires (dépendant de l'angle t) et une équation de Mathieu modifiée vérifiées par les fonctions radiales (dépendant de z).

L'onde incidente est donnée par [(1), p. 185] :

(3) $$E = E_0 e^{-ik(x\cos\alpha + y\sin\alpha)} = 2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha; h^2)\, ce_n(t; h^2)$$

$$Mc_n^{(1)}(z; h) + 2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n+1} se_{n+1}(\alpha; h^2)\, se_{n+1}(t; h^2)\, Ms_{n+1}^{(1)}(z; h),$$

où ce_n et se_{n+1} sont les fonctions de Mathieu classiques, normées par

$$\int_0^{2\pi} ce_n^2(t; h^2)\, dt = \int_0^{2\pi} se_{n+1}^2(t; h^2)\, dt = \pi.$$

$Mc_n^{(1)}$ et $Ms_n^{(1)}$ sont les fonctions de Mathieu modifiées, d'exposants caractéristiques respectifs n et $-n$, et définies par leurs expressions asymptotiques, $z \to \infty$:

$$Mc_n^{(1)}(z; h) \sim Ms_n^{(1)}(z; h) \sim J_n(2h \operatorname{ch} z),$$

où J_n est la fonction de Bessel classique

(4) $$h = \frac{kc}{2}, \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad (\lambda = \text{longueur d'onde})$$

On en déduit le champ électrique total, après diffraction de l'onde incidente par le cylindre

$$(5)\quad E = 2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha;\, h^2)\, ce_n(t;\, h^2) \left[Mc_n^{(1)}(z;\, h) - \frac{Mc_n^{(1)}(z_0;\, h)}{Mc_n^{(4)}(z_0;\, h)} Mc_n^{(4)}(z;\, h) \right]$$

$$+ 2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n+1} se_{n+1}(\alpha;\, h^2)\, se_{n+1}(t;\, h^2)$$

$$\times \left[Ms_{n+1}^{(1)}(z;\, h) - \frac{Ms_{n+1}^{(1)}(z_0;\, h)}{Ms_{n+1}^{(4)}(z_0;\, h)} Ms_{n+1}^{(4)}(z;\, h) \right].$$

Les fonctions $Mc_n^{(4)}$ et $Ms_{n+1}^{(4)}$ sont choisies de façon que l'onde diffractée satisfasse à la condition de rayonnement de Sommerfeld. Il en est bien ainsi, puisque, pour $z \to \infty$,

$$Mc_n^{(4)}(z;\, h) \sim Ms_n^{(4)}(z;\, h) \sim H_n^{(2)}(2h \operatorname{ch} z),$$

où $H_n^{(2)}$ est la fonction de Hankel classique.

Dans le cas de la *polarisation verticale*, c'est le champ magnétique qui est parallèle aux génératrices du cylindre diffractant. Les équations de Maxwell montrent que la dérivée normale de la seule composante du champ magnétique total doit être nulle sur le cylindre $z = z_0$ et (5) est remplacée par

$$(6)\quad H = 2H_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha;\, h^2)\, ce_n(t;\, h^2) \left[Mc_n^{(1)}(z;\, h) - \frac{Mc_n^{(1)\prime}(z_0;\, h)}{Mc_n^{(4)\prime}(z_0;\, h)} Mc_n^{(4)}(z;\, h) \right]$$

$$+ 2H_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n+1} se_{n+1}(\alpha;\, h^2)\, se_{n+1}(t;\, h^2)$$

$$\times \left[Ms_{n+1}^{(1)}(z;\, h) - \frac{Ms_{n+1}^{(1)\prime}(z_0;\, h)}{Ms_{n+1}^{(1)\prime}(z_0;\, h)} Ms_{n+1}^{(4)}(z;\, h) \right].$$

Nous nous proposons d'abord d'étudier la convergence des séries contenues dans (5) et (6).

Nous savons que les développements des fonctions qui figurent dans ces formules, exprimés suivant les puissances de h sont en même temps asymptotiques en $1/n$ [(1), p. 89, théor. 10].

Pour ce_n et se_n, nous avons [(1), p. 125].

$$(7)\quad \begin{cases} ce_n(z;\, h^2) = \cos nz + O\left(\dfrac{1}{n}\right), \\ se_n(z;\, h^2) = \sin nz + O\left(\dfrac{1}{n}\right). \end{cases}$$

Pour $Mc_n^{(1)}$ et $Ms_n^{(1)}$, nous appliquons les quatre formules (46), [(1), p. 205]. Écrivons la première :

$$(8)\quad Mc_{2n}^{(1)}(z;\, h) = \frac{(-1)^n A_0^{2n}(h^2)}{ce_{2n}(0;\, h^2)\, ce_{2n}\left(\dfrac{\pi}{2};\, h^2\right)} Ce_{2n}(z;\, h^2),$$

où $\mathrm{C}e_{2n}(z, h^2) = ce_{2n}(iz, h^2)$ et où $\mathrm{A}_0^{2n}(h^2)$ est le terme constant du développement de $ce_{2n}(z; h^2)$ en série de cosinus.

Nous avons [(1), p. 122].

(9) $$\mathrm{A}_0^{2n}(h^2) \sim \frac{h^{2n}}{2^{2n-1}(2n)!}.$$

Et les expressions asymptotiques des autres quantités qui figurent dans (8) résultent de (7) qui s'applique aussi si z est complexe. Nous obtenons ainsi

(10) $$\mathrm{M}c_{2n}^{(1)}(z; h) \sim \frac{h^{2n}\,\mathrm{ch}\,2nz}{2^{2n-1}(2n)!}.$$

Les calculs sont analogues pour $\mathrm{M}c_{2n+1}^{(1)}$, $\mathrm{M}s_{2n+1}^{(1)}$ et $\mathrm{M}s_{2n+2}^{(1)}$. Il vient finalement, pour $z > 0$,

(11) $$\mathrm{M}c_n^{(1)}(z; h) \sim \mathrm{M}s_n^{(1)}(z; h) \sim \frac{h^n e^{nz}}{2^n n!}.$$

En dérivant, ce qui est permis, nous obtenons

(12) $$\mathrm{M}c_n^{(1)\prime}(z_0; h) \sim \mathrm{M}s_n^{(1)\prime}(z_0; h) \sim \frac{h^n e^{nz_0}}{2^n (n-1)!}.$$

Restent les fonctions $\mathrm{M}c_n^{(4)}$ et $\mathrm{M}s_n^{(4)}$. A cet effet, nous appliquons les quatre formules (41) [(1), p. 201], valables et dérivables quel que soit z. Écrivons la première :

(13) $$\mathrm{A}_0^{2n}(h^2)\,\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z; h) = (-1)^n \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \mathrm{A}_{2p}^{2n}(h^2)\,\mathrm{J}_p(h e^{-z})\,\mathrm{H}_p^{(2)}(h e^z).$$

Nous avons :

(14) $$\mathrm{J}_p(h e^{-z}) \sim \frac{\left(\frac{h}{2} e^{-z}\right)^p}{p!}, \qquad \mathrm{H}_p^{(2)}(h e^z) \sim i\,\frac{(p-1)!}{\pi}\left(\frac{2}{h e^z}\right)^p \qquad (p > 0).$$

Pour $h \to 0$,

$$\frac{\mathrm{A}_{2p}^{2n}(h^2)}{\mathrm{A}_{2n}^{2n}(h^2)} = \mathrm{O}(h^{2|n-p|}), \qquad \mathrm{A}_{2n}^{2n}(h^2) \sim 1.$$

Nous obtenons donc :

(15) $$\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z; h) \sim \frac{i 2^{2n}(2n-1)!}{\pi h^{2n} e^{2nz}}.$$

Les calculs sont analogues pour $\mathrm{M}c_{2n+1}^{(4)}$, $\mathrm{M}s_{2n+1}^{(4)}$ et $\mathrm{M}s_{2n+2}^{(4)}$. Il vient finalement :

(16) $$\mathrm{M}c_n^{(4)}(z; h) \sim \mathrm{M}s_n^{(4)}(z; h) \sim \frac{i 2^n (n-1)!}{\pi h^n e^{nz}},$$

(17) $$\mathrm{M}c_n^{(4)\prime}(z; h) \sim \mathrm{M}s_n^{(4)\prime}(z_0; h) \sim \frac{-i 2^n n!}{\pi h^n e^{nz_0}}.$$

Il nous suffit maintenant de rassembler les formules (7), (11) et (16) pour avoir les expressions asymptotiques, $n \to \infty$, des termes généraux

des deux séries qui figurent dans (5). Pour la première, nous obtenons

(18) $$(-i)^n \cos n\alpha \cos nt \frac{h^n}{2^n n!}\left[e^{n\zeta} - e^{-n(\zeta-2\zeta_0)}\right],$$

et pour la seconde, une expression analogue où n est remplacé par $n+1$ et $\cos n\alpha \cos nt$ par $\sin(n+1)\alpha \sin(n+1)t$.

La convergence de ces deux séries est donc très bonne, à cause de $n!$ au dénominateur, *même pour h grand*, et des calculs numériques sont toujours possibles.

Pour les deux séries de la formule (6), (11) est à compléter par (12) et (16) par (17). Les expressions asymptotiques des termes généraux de ces deux séries restent les mêmes que pour celles de la formule (5) et les mêmes conclusions restent valables.

(1) J. MEXNER et F. W. SCHÄFKE, *Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen*, Springer, 1954.

(*Centre National d'Études des Télécommunications,*
38-40, *rue du Général-Leclerc, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les fondements de la Relativité restreinte.*
Note de M. S. **Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On apporte certains compléments à une détermination de la transformation de Lorentz, due à H. Weyl et V. Fock.

Nous nous proposons de compléter ici une étude remarquable des fondements de la Relativité restreinte, due à H. Weyl (1) et reprise par V. Fock (2), et de souligner ce faisant, que la Relativité restreinte constitue avant tout une étape importante vers notamment la Relativité générale.

1. La notion primitive dans toute théorie physique est celle du *système de référence*. Un tel système S est constitué par un observateur situé à l'origine O de ce système et pouvant, au moyen d'horloges et de règles standard, déterminer :

a. l'intervalle de temps qui sépare deux événements donnés;

b. l'intervalle de longueur séparant ces deux événements.

Les règles et horloges standard sont celles qui ont le même comportement lorsqu'au même point, elles sont au repos les unes par rapport aux autres.

L'ensemble des instants forme le temps de S; l'ensemble des événements repérés au même instant t constitue l'espace de S à l'instant t. Lorsque cet espace est indépendant de t, il constitue l'espace de S.

2. Les systèmes de référence utilisés en Physique newtonienne et en Relativité restreinte ne sont pas les plus généraux. Ces deux théories postulent, en effet, que tous les systèmes de référence au repos les uns par rapport aux autres sont équivalents pour la détermination de l'espace et du temps. Cette équivalence entraîne, comme on peut le voir aisément, qu'à de tels systèmes de référence soient associés :

a. un espace à trois dimensions, isotrope et homogène, sans torsion et sans courbure, pouvant donc être muni d'une structure de variété euclidienne;

b. un temps unique valable en tout point de cet espace, les horloges situées en divers points de cet espace ayant été synchronisées au préalable, au moyen d'un signal de vitesse donnée (infinie en Physique newtonienne).

Il s'ensuit que le passage d'un système de référence S à un autre $\overline{S}$ au repos par rapport à S s'effectue par un changement d'origine des temps et par un déplacement de la géométrie euclidienne à trois dimensions. Il en résulte également que l'observateur associé à un tel système peut repérer tous les événements au moyen des coordonnées cartésiennes x^i d'espace (i ou tout indice latin $= 1, 2, 3$) et de la coordonnée temporelle $x^0 = ct$ ($c =$ constante donnée *a priori*).

3. L'espace associé à un tel système S n'étant pas source d'une action quelconque sur les corps en présence, tout point matériel libre est, par rapport à S, animé d'un mouvement rectiligne et uniforme (principe d'inertie). S constitue pour cette raison, un *système d'inertie.*

Les coordonnées (x^α) et $(x^{\alpha'})$ (α ou tout indice grec $=$ o, 1, 2, 3) d'un même événement par rapport à deux systèmes d'inertie S et S', S' en translation uniforme de vitesse $\beta^i = dx^i/dx^0$ par rapport à S, sont reliée entre elles par

(3.1) $$x^{\alpha'} = f^{\alpha'}(x^\sigma, \beta^i),$$

avec

(3.2) $$\text{dét}\,|a_\beta^{\alpha'}| = \text{dét}\left|\frac{\partial f^{\alpha'}}{\partial x^\beta}\right| \neq 0.$$

On démontre alors que les $a_\beta^{\alpha'}$ sont astreints à vérifier [(1), (2), (3)]

(3.3) $$\partial_\gamma a_\beta^{\alpha'} = a_\beta^{\alpha'}\varphi_\gamma + a_\gamma^{\alpha'}\varphi_\beta$$

où les φ_α sont des fonctions arbitraires de x^α.

4. Tandis que la cinématique galiléenne résulte du postulat supplémentaire d'équivalence des systèmes d'inertie pour la détermination de l'espace et du temps, la cinématique de la Relativité restreinte résulte du postulat suivant :

Par rapport à tout système d'inertie, la lumière se propage dans le vide de manière isotrope et avec la même vitesse c.

Il s'ensuit que les intervalles spatio-temporels ds^2 et ds'^2 correspondant à un même parcours lumineux élémentaire sont proportionnels

(4.1) $$ds'^2 = \eta_{\alpha'\beta'}dx^{\alpha'}dx^{\beta'} = \Lambda(x^\alpha, \beta^i)\,\eta_{\rho\sigma}dx^\rho dx^\sigma = \Lambda(x^\alpha, \beta^i)\,ds^2,$$

(4.2) $$\eta_{\alpha 0} = \delta_{\alpha 0}, \qquad \eta_{ij} = -\delta_{ij}, \qquad \eta_{\alpha' 0'} = \delta_{\alpha' 0'}, \qquad \eta_{i'j'} = -\delta_{i'j'}.$$

On a, par suite,

(4.3) $$\eta_{\alpha'\beta'}a_\rho^{\alpha'}a_\sigma^{\beta'} = \Lambda(x^\alpha, \beta^i)\,\eta_{\rho\sigma}.$$

On en déduit, compte tenu de (3.3), que [(1), (2), (3)]

(4.4) $$\varphi_\alpha = 0 \quad \text{et} \quad \partial_\alpha \log\Lambda = 0,$$

(4.5) $$\partial_\gamma a_\beta^{\alpha'} = 0.$$

Les $x^{\alpha'}$ sont donc des fonctions linéaires de x^α, soit

(4.6) $$x^{\alpha'} = a_\sigma^{\alpha'}x^\sigma + b^{\alpha'}$$

et, inversement,

(4.7) $$x^\alpha = a_{\sigma'}^\alpha x^{\sigma'} + b^\alpha,$$

où

(4.8) $$a_\sigma^{\alpha'}a_{\beta'}^\sigma = \delta_{\beta'}^{\alpha'}, \qquad b^\alpha = -a_{\sigma'}^\alpha b^{\sigma'}.$$

5. Nous allons maintenant montrer que

(5.1) $$\Lambda(\beta^i) = 1.$$

Remarquons d'abord qu'un changement d'orientation des axes d'espace de S laisse invariant le facteur $\Lambda(\beta^i)$, de telle sorte que

(5.2) $$\Lambda(\beta^i) = \Lambda(\beta^2), \qquad \beta^2 = \delta_{ij}\beta^i\beta^j.$$

D'autre part, les deux systèmes d'inertie S et S' jouant des rôles symétriques, on a

(5.3) $$ds^2 = \Lambda(\beta'^2)\, ds'^2, \qquad \beta'^2 = \delta_{i'j'}\beta^{i'}\beta^{j'},$$

où $\beta^{i'}$ est la vitesse de S par rapport à S'. Il s'ensuit que

(5.4) $$\Lambda(\beta'^2)\,\Lambda(\beta^2) = 1;$$

(4.3) et (5.3) donnent alors

(5.5) $$\eta_{\alpha'\beta'} a^{\alpha'}_{\rho} a^{\beta'}_{\sigma} = \Lambda(\beta^2)\, \eta_{\rho\sigma},$$

(5.6) $$\eta_{\alpha\beta} a^{\alpha}_{\rho'} a^{\beta}_{\sigma'} = \Lambda(\beta'^2)\, \eta_{\rho'\sigma'}$$

dont on tire

(5.7) $$\eta_{\alpha'\beta'} a^{\alpha'}_{\rho} = \Lambda(\beta^2)\, \eta_{\rho\sigma} a^{\sigma}_{\beta'},$$

et, en particulier,

(5.8) $$a^{0'}_{0} = \Lambda(\beta^2)\, a^{0}_{0'}.$$

Par ailleurs, il est aisé de voir que

(5.9) $$\beta^i = \frac{a^i_{0'}}{a^0_{0'}}, \qquad \beta^{i'} = \frac{a^{i'}_0}{a^{0'}_0}$$

de telle sorte qu'on a, en faisant $\rho = \sigma = 0$ dans (5.5) et $\rho' = \sigma' = 0'$ dans (5.6)

(5.10) $$(1 - \beta'^2)\,(a^{0'}_0)^2 = \Lambda(\beta^2),$$

(5.11) $$(1 - \beta^2)\,(a^0_{0'})^2 = \Lambda(\beta'^2).$$

On en déduit, compte tenu de (5.4) et (5.8) :

(5.12) $$\beta'^2 = \beta^2$$

et, par suite,

(5.13) $$\Lambda(\beta'^2) = \Lambda(\beta^2) = 1$$

en admettant que le caractère positif ou négatif du ds^2 devra être conservé lors du passage de S à S'. Il s'ensuit d'ailleurs que le passage des x^α aux $x^{\alpha'}$ peut être interprété comme une transformation de coordonnées de l'espace-temps de Minkowski muni de la métrique pseudo-euclidienne :

(5.14) $$ds^2 = \eta_{\alpha\beta}\, dx^\alpha dx^\beta.$$

On sait que ces considérations suffisent pour obtenir la transformation générale de Lorentz, soit [(2), (3)]

$$(5.15)\qquad x^{l'}=\alpha^{l'}_{k}\left\{\left[\delta^{k}_{j}-\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)\frac{\beta^k\beta_j}{\beta^2}\right]x^j-\frac{\beta^k x^0}{\sqrt{1-\beta^2}}\right\},\qquad x^{0'}=\frac{x^0+\beta_i x^i}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

où les $\alpha^{l'}_{k}$ déterminent l'orientation des axes de S′ par rapport à ceux de S en l'absence de tout mouvement relatif. On démontre également qu'on a :

$$(5.16)\qquad \beta^{l'}=-\alpha^{l'}_{k}\beta^{k}.$$

Remarque. — La démonstration précédente de (5.1) nous semble préférable à la démonstration habituelle qui suppose *a priori*, que l'équipollence des axes d'espace de S et S′ est indépendante de leur mouvement relatif, hypothèse d'autant moins convaincante que les directions spatiales ne sont pas invariantes de Lorentz. Bien entendu, la démonstration habituelle peut être justifiée *a posteriori*.

D'autre part, la démonstration que donne V. Fock (2) de (5.1), à partir de l'indépendance de β^i par rapport à Λ, ne nous paraît pas décisif, car la vitesse β^i bien qu'attachée à S′, est entièrement déterminée par S, tandis que Λ est une grandeur relative en ce sens que Λ établit une correspondance entre les intervalles élémentaires déterminés par S et S′.

6. *En résumé*, la Relativité restreinte résulte des deux postulats suivants :

a. Tous les systèmes de référence au repos les uns par rapport aux autres sont équivalents pour la détermination de l'espace et du temps. Ce postulat entraîne l'existence des systèmes d'inertie. Ce postulat est commun à la Physique newtonienne et à la Relativité restreinte et son abandon débouche sur la Relativité générale.

b. Par rapport à tout système d'inertie, la propagation de la lumière dans le vide s'effectue de manière isotrope et à vitesse constante.

La réciprocité est une conséquence de ces deux postulats et traduit l'égale réalité physique attribuée à tous les systèmes d'inertie.

(1) H. Weyl, *Math. Anal. des Raumproblems*, Springer, Berlin, 1923.
(2) V. Fock, *The theory of Space Time and Gravitation*, Pergamon, 1959.
(3) S. Kichenassamy, *Bol. Univ. Parana, Fis. Teor.*, 2, 1962, p. 1-11.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique des champs associée à la description d'un système corpuscule-champ par une équation d'ondes non linéaire.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Association d'une théorie quantique des champs à un modèle de corpuscule scalaire-champ scalaire décrit par un système d'équations d'ondes du premier ordre non linéaire. L'oscillateur harmonique de la quantification du champ libre est remplacé par un oscillateur anharmonique.

Dans une série de publications antérieures (¹) j'ai proposé une description des particules élémentaires accompagnées de l'ensemble de leurs champs d'interaction par des systèmes d'équations d'ondes non linéaires.

La structure de ces équations d'ondes conduit notamment à l'existence de solutions ondes planes constituées par des systèmes de fonctions multipériodiques (de type hyperelliptique) d'amplitudes bornées.

Dans des travaux en cours de développement j'ai étudié la possibilité d'associer une théorie quantique des champs aux différents modèles que j'avais envisagés précédemment. Je donnerai ici quelques résultats préliminaires obtenus dans cette voie en me bornant au plus simple de ces modèles lequel peut être interprété comme décrivant un corpuscule de type scalaire (spin o) avec un champ associé de même type.

La fonction d'ondes de ce modèle est constituée par l'association d'un vecteur $J^\mu(x^\mu)$ et de deux invariants $I_1(x^\mu)$, $I_2(x^\mu)$ liés par trois équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaires

$$(1)\qquad \partial_\mu J^\mu = \varkappa_0 I_1 I_2, \qquad \partial_\mu I_1 = -\varkappa_1 I_2 J_\mu, \qquad \partial_\mu I_2 = -\varkappa_2 I_1 J_\mu.$$

$\varkappa_0$, $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ sont trois constantes réelles, positives données. Pour $\varkappa_2 = 0$, (1) se réduit aux équations du méson scalaire avec $\mu_0^2 = \varkappa_0 \varkappa_1 (I_2^0)^2$.

Les « ondes planes » sont les solutions de ce système qui ne dépendent que de la variable $u = n_\mu x^\mu$ avec $n_\mu n^\mu = 1$. En écrivant ces solutions

$$(2)\qquad \begin{cases} J^\mu(u) = n^\mu J_0(u) = n^\mu (\varkappa_1 \varkappa_2)^{-\frac{1}{2}} y_3(u), \\ I_1(u) = (\varkappa_0 \varkappa_2)^{-\frac{1}{2}} y_1(u), \qquad I_2(u) = (\varkappa_0 \varkappa_1)^{-\frac{1}{2}} y_2(u), \end{cases}$$

les fonctions $y_\nu(u)$ sont liées par les équations

$$(3)\qquad y'_3 = y_1 y_2, \qquad y'_1 = -y_2 y_3, \qquad y'_2 = -y_1 y_3.$$

Le système (3) admet les intégrales premières

$$(4)\qquad y_1^2 + y_3^2 = \lambda_1^2 = \lambda^2 \varkappa_2, \qquad y_2^2 + y_3^2 = \mu_1^2 = \mu^2 \varkappa_1$$

ou

$$(5)\qquad \varkappa_1 J_0^2 + \varkappa_0 I_1^2 = \lambda^2, \qquad \varkappa_2 J_0^2 + \varkappa_0 I_2^2 = \mu^2.$$

Les solutions ondes planes de (1) s'expriment alors au moyen des fonctions elliptiques de Jacobi. Sous la condition $\lambda_1^2 < \mu_1^2$, on a

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{ll} \mathrm{J}_0(u) = \lambda(\varkappa_1)^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{sn}(\mu_1 u, k), & k = \dfrac{\lambda\sqrt{\varkappa_2}}{\mu\sqrt{\varkappa_1}}, \\ \mathrm{I}_1(u) = \lambda(\varkappa_0)^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{cn}(\mu_1 u, k), & \mathrm{I}_2(u) = \mu(\varkappa_0)^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{dn}(\mu_1 u, k). \end{array} \right.$$

Le système (3), avec les conditions (4), écrit sous la forme

$$(7)\quad \mathrm{J}'_0(u) = \varkappa_0 \mathrm{I}_1(u)\mathrm{I}_2(u), \qquad \mathrm{I}'_1 = -\varkappa_1 \mathrm{I}_2 \mathrm{J}_0, \qquad \mathrm{I}'_2 = -\varkappa_2 \mathrm{I}_1 \mathrm{J}_0,$$

se déduit d'une fonction d'Hamilton simple.

Posant $\mathrm{J}_0 = \mathrm{X}_1$, $\varkappa_0 \mathrm{I}_1 \mathrm{I}_2 = \mathrm{P}_1$, on a

$$(8)\quad \mathrm{H} = \frac{1}{2}\left[\mathrm{P}_1^2 + (\lambda_1^2 + \mu_1^2)\mathrm{X}_1^2 - \varkappa_1\varkappa_2 \mathrm{X}_1^4\right] = \frac{\lambda^2\mu^2}{2}.$$

Plus généralement si nous introduisons le moment P_2 associé à une variable cyclique X_2 nous déduisons (7) de l'hamiltonien

$$(9)\quad \mathrm{H} = \frac{1}{2}\left[\mathrm{P}_1^2 + \mathrm{X}_1^2 \mathrm{P}_2^2 - \varkappa_1\varkappa_2 \mathrm{X}_1^4\right]$$

si nous adoptons pour valeurs des intégrales premières H et P_2^2 les valeurs $\lambda^2\mu^2/2$ et $\lambda_1^2 + \mu_1^2$.

Si nous considérons les équations (7) comme équations d'évolution en u d'un état d'onde plane défini par la fonction $\mathrm{X}_1(u)$ nous construirons une théorie quantique des champs associée au modèle à partir de l'équation de Schrödinger :

$$(10)\quad i\hbar\frac{\partial}{\partial u}\Phi(\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2, u) = (\mathrm{H}_{op})\,\Phi(\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2, u)$$

dans laquelle l'opérateur (H) est construit à partir de (9) en associant aux variables X_1, X_2 les opérateurs $(\mathrm{P}_1)_{op} = -i\hbar(\partial/\partial \mathrm{X}_1)$, $(\mathrm{P}_2)_{op} = -i\hbar(\partial/\partial \mathrm{X}_2)$, soit

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial u}\Phi(\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2, u) = \frac{1}{2}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{X}_1^2} - \hbar^2 \mathrm{X}_1^2\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{X}_2^2} - \varkappa_1\varkappa_2 \mathrm{X}_1^4\right]\Phi,$$

$(\mathrm{P}_2)_{op}$ et $(\mathrm{H})_{op}$ sont encore intégrales premières. Pour un état tel que

$$\Phi(\mathrm{X}_1, \mathrm{X}_2, u) = \Phi_1(\mathrm{X}_1)\,\Phi_2(\mathrm{X}_2)\,\Phi_3(u), \qquad \mathrm{H}\Phi = \frac{\lambda^2\mu^2}{2}\Phi, \qquad \mathrm{P}_2^2\Phi = (\lambda_1^2 + \mu_1^2)\Phi,$$

nous obtiendrons l'équation

$$\left[\hbar^2\frac{d^2}{d\mathrm{X}_1^2} + \lambda^2\mu^2 - (\lambda_1^2 + \mu_1^2)\mathrm{X}_1^2 + \varkappa_1\varkappa_2 \mathrm{X}_1^4\right]\Phi_1(\mathrm{X}_1) = 0.$$

L'équation d'ondes de l'oscillateur harmonique de la théorie quantique des champs libres est remplacée ici par un oscillateur anharmonique.

Le produit $\lambda^2\mu^2$ s'exprimera alors au moyen d'un entier n_1, de $\lambda_1^2 + \mu_1^2$ et de $\varkappa_1\varkappa_2$.

Pour $\varkappa_2$ petit la théorie des perturbations donne au premier ordre la relation approchée entre λ et μ

$$\lambda^2\mu^2 = \hbar(2n_1+1)(\lambda_1^2+\mu_1^2)^{\frac{1}{2}} - 3\hbar^2\varkappa_1\varkappa_2(2n_1^2+2n_1+1)[4(\lambda_1^2+\mu_1^2)]^{-1}.$$

Nous en déduisons l'approximation au premier ordre en $\varkappa_2$ de l'amplitude $A = \lambda(\varkappa_1)^{-1/2}$ de $J_0(u)$ par

$$\Lambda^2 \approx \frac{\hbar(2n_1+1)}{\mu_1} + \frac{\hbar^2\varkappa_1\varkappa_2}{4\mu_1^3}(2n_1^2+2n_1-1)$$

et celle du module k des fonctions elliptiques par

$$k^2 = \frac{\lambda^2\varkappa_2}{\mu^2\varkappa_1} \approx (2n_1+1)\frac{\hbar\varkappa_1\varkappa_2}{\mu_1^3}.$$

λ et μ et par suite la masse dynamique μ_1 sont liés par une seule relation dépendant de n_1. Nous avons admis ici que P_2 possédait un spectre continu. L'attribution à X_2 du caractère de variable angulaire conduirait à un spectre discret de P_2^2 d'où une condition supplémentaire $\lambda_1^2 + \mu_1^2 = \hbar^2 n_2^2$ ou plus généralement $f(n_2)$. Il en résulterait une quantification simultanée des amplitudes et de la masse dynamique μ_1.

(1) *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 784-796; *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 429-462; 14, 1960, p. 5-24 et 16, 1962, p. 491-516.

(*Institut Henri Poincaré.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE THÉORIQUE. — *Distributions angulaires du pion de désintégration de l'isobare produit dans l'interaction pion-proton.* Note (*) de M. **William Laskar**, présentée par M. Francis Perrin.

Si $\vec{l}$ est le moment angulaire du π incident (π_i) et $\vec{L}$ celui du π associé à l'isobare (π_0), pour le moment angulaire total $\vec{J}$ du système, en raison de la conservation du moment angulaire, on aura

$$\vec{J} = \vec{l} + \frac{\vec{1}}{2} = \vec{L} + \frac{\vec{3}}{2}.$$

Les distributions du π de désintégration de l'isobare (π_d) vont dépendre de L et l'objet de cette Note est l'étude de cette dépendance.

La formule (B 5) de Jacob et Wick [1]

$$(1)\qquad \langle JM; LS \mid JM; \lambda_1\lambda_2\rangle = \sqrt{\frac{2L+1}{2J+1}}\, C(LSJ; 0\lambda)\, C(s_1 s_2 s; \lambda_1 - \lambda_2)$$

est tout d'abord mise sous la forme équivalente

$$(2)\qquad \langle JM; LS \mid JM; \lambda_1\lambda_2\rangle = (-1)^{S+\lambda} C(SJL; -\lambda\lambda)\, C(s_1 s_2 s; \lambda_1 - \lambda_2)$$
$$= (-1)^{S+\lambda}(-1)^{S+J-L} C(SJL; \lambda - \lambda)\, C(s_1 s_2 s; \lambda_1 - \lambda_2).$$

Dans le cas présent,

$$s_2 = \lambda_2 = 0 \qquad \text{et} \qquad C(s_1 s_2 s; \lambda_1 - \lambda_2) = 1.$$

On posera

$$(3)\qquad C^J_\lambda = (-1)^{S+\lambda}(-1)^{S+J-L} C(SJL; \lambda - \lambda)$$

et pour $S = 3/2$, on aura

$$(4)\qquad \begin{cases} C^J_{\frac{3}{2}} = -(-1)^{S+J-L} C\left(SJL; \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\right); & C^J_{-\frac{3}{2}} = C\left(SJL; \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\right); \\ C^J_{\frac{1}{2}} = (-1)^{S+J-L} C\left(SJL; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right); & C^J_{-\frac{1}{2}} = -C\left(SJL; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right); \\ C^J_{\frac{3}{2}} C^J_{\frac{1}{2}} = -(-1)^{S+J-L} C^J_{\frac{3}{2}} C^J_{-\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

Pour $S = 3/2$, la formule de Wigner [2] donne

$$(5)\quad C\left(\frac{3}{2} JL; \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\right) = \left[(2L+1)!\,3!\,\frac{\left(L+J-\frac{3}{2}\right)!\left(J+\frac{3}{2}\right)!}{\left(\frac{3}{2}+J+L+1\right)!\left(\frac{3}{2}+J-L\right)!\left(J-\frac{3}{2}\right)!\left(\frac{3}{2}+L-J\right)!}\right]^{\frac{1}{2}};$$

$$(6)\quad C\left(\frac{3}{2}JL;\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)$$
$$=\left[(2L+1)2!\frac{\left(L+J-\frac{3}{2}\right)!\left(J+\frac{1}{2}\right)!}{\left(\frac{3}{2}+J+L+1\right)!\left(\frac{3}{2}+J-L\right)!\left(J-\frac{1}{2}\right)!\left(\frac{3}{2}+L-J\right)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\left[L(L+1)-\left(J+\frac{3}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)\right].$$

Ainsi

$$(7)\qquad C\left(\frac{3}{2}JL;\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)=\frac{\left[L(L+1)-\left(J+\frac{3}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)\right]}{\sqrt{3\left(J+\frac{3}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)}}C\left(\frac{3}{2}JL;\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\right).$$

Dans la réaction $\pi_i+N\to N_{33}+\pi_0\to p+\pi_d+\pi_0$, si $\vec{l}$ est le moment angulaire de π_i et $\vec{L}$ celui de π_0, pour le moment angulaire total $\vec{J}$ du système, en raison de son invariance, on aura

$$\vec{J}=\vec{l}+\frac{\vec{1}}{2}=\vec{L}+\frac{\vec{3}}{2}.$$

Les distributions du π de désintégration de l'isobare (π_d) vont dépendre de L.

A une valeur donnée de J et pour $S=3/2$, il correspond en général quatre valeurs de L telles que

$$(8)\qquad J=L-\frac{3}{2},\qquad J=L-\frac{1}{2},\qquad J=L+\frac{1}{2},\qquad J=L+\frac{3}{2}$$

et pour chacune de ces familles on calculera les coefficients A, B, C, D de $\cos 2\varphi$, $\cos^2\theta_Z$, $\cos^2\theta_X$ et $\cos^2\theta_Y$ respectivement.

L'angle φ est l'angle du plan de production avec le plan de désintégration, θ_Z, θ_X, θ_Y sont les angles de la direction du π de désintégration de l'isobare avec les axes OZXY du système de coordonnées du centre de masse de l'isobare ; OZ est pris suivant la direction de l'isobare, OY suivant la normale au plan de production et OX tel que OZXY soit un trièdre trirectangle de sens direct.

D'après Valladas [3], on obtient, à un facteur de proportionnalité près,

$$(9)\qquad A=a,\qquad B=3\frac{1-b}{1+b},\qquad C=3\frac{-1+c}{5-c},\qquad D=3\frac{-1+d}{5-d},$$

avec

$$a=\frac{4\sqrt{3}}{3}\sqrt{\frac{J-\frac{1}{2}}{J+\frac{3}{2}}}C^{J}_{\frac{3}{2}}C^{J}_{-\frac{1}{2}},\qquad b=4\left(C^{J}_{\frac{3}{2}}\right)^2,$$
$$c=b+3a,\qquad d=b-3a.$$

En tenant compte des relations (3) et (7), on obtient

$$(10)\qquad \begin{cases} c = b\left\{1 + (-1)^{S+J-L}\left[\dfrac{2L(L+1)}{2J+3} - \left(J - \dfrac{1}{2}\right)\right]\right\}, \\ d = b\left\{1 - (-1)^{S+J-L}\left[\dfrac{2L(L+1)}{2J+3} - \left(J - \dfrac{1}{2}\right)\right]\right\}. \end{cases}$$

Les résultats pour les quatre familles (8) sont réunis dans le tableau I qui met en évidence la dépendance en L des coefficients A, B, C, D.

TABLEAU I.

	$J = L - \frac{3}{2}$.	$J = L - \frac{1}{2}$.	$J = L + \frac{1}{2}$.	$J = L + \frac{3}{2}$.
a..........	$\frac{L-2}{2L-1}$	$-\left(\frac{L-1}{2L-1}\right)$	$\frac{-L}{2L+3}$	$\frac{L+1}{2L+3}$
b..........	$\frac{L-2}{2L-1}$	$3\left(\frac{L-1}{2L-1}\right)$	$3\left(\frac{L+2}{2L+3}\right)$	$\frac{L+3}{2L+3}$
c..........	$4\left(\frac{L-2}{2L-1}\right)$	0	$\frac{6}{2L+3}$	2
d..........	$-2\left(\frac{L-2}{2L-1}\right)$	$6\left(\frac{L-1}{2L-1}\right)$	$6\left(\frac{L+1}{2L+3}\right)$	$\frac{-2L}{2L+3}$
A..........	$\frac{L-2}{2L-1}$	$-\left(\frac{L-1}{2L-1}\right)$	$\frac{-L}{2L+3}$	$\frac{L+1}{2L+3}$
B..........	$\frac{L+1}{L-1}$	$-3\left(\frac{L-2}{5L-4}\right)$	$-3\left(\frac{L+3}{5L+9}\right)$	$\frac{L}{L+2}$
C..........	$\frac{2L-7}{2L+1}$	$-0{,}6$	$-3\left(\frac{2L-3}{10L+9}\right)$	1
D..........	$-\left(\frac{4L-5}{4L-3}\right)$	$3\left(\frac{4L-5}{4L+1}\right)$	$3\left(\frac{4L+3}{4L+9}\right)$	$-\left(\frac{4L+3}{4L+5}\right)$

En donnant à L les valeurs 0, 1, 2, 3, 4, ..., on a les coefficients nécessaires pour étudier les ondes S, P, D, F, G, ...

On remarque que le coefficient C (de $\cos^2\theta_X$) est indépendant de L pour les familles $J = L - (1/2)$ et $J = L + (3/2)$; la comparaison des différentes distributions suivant $\cos 2\varphi$, $\cos^2\theta_Z$, $\cos^2\theta_X$, $\cos^2\theta_Y$ est donc nécessaire pour décider de la nature de l'onde en résonance.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) M. JACOB et G. C. WICK, *Annals of Physics*, 7, 1959, p. 404-428.
(2) E. P. WIGNER, *Gruppentheorie*, Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1931.
(3) G. VALLADAS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4531.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, L.P.C.H.E.*,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE THÉORIQUE. — *Effets angulaires dans la désintégration de l'isobare nucléonique* N_{33}. Note de M. **Georges Valladas**, présentée par M. Francis Perrin.

Expression de la distribution angulaire du pion de désintégration de l'isobare N_{33}. Application à l'étude de l'asymétrie gauche-droite de cette distribution.

Divers auteurs [1] ont montré l'intérêt de l'étude de la distribution angulaire du pion de désintégration de l'isobare dans la réaction :



(A) $\pi + p \to N_{33} + \pi$

(B) $\quad\quad\quad\quad \hookrightarrow \pi + N.$

L'objet de cette Note est d'obtenir l'expression de la distribution angulaire des deux pions pour des états (J, L, M) bien définis du système (A). Le formalisme d'hélicité a une utilité particulière dans cette application. D'après Jacob et Wick [2], un état $|JLM\rangle$ peut être développé selon les états $|JM\lambda\rangle$ suivant la formule [3]

$$|JLM\rangle = \sum_{\lambda} |JM\lambda\rangle\langle JM\lambda|JML\rangle, \tag{1}$$

où λ désigne l'hélicité de l'isobare, avec

$$C_{\lambda}^{JL} = \langle JM\lambda|JLM\rangle = \sqrt{\frac{2L+1}{2J+1}}\, C(LSJ|0\lambda) \tag{2}$$

et

$$|JM\lambda\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \int \mathcal{D}^{J*}_{M\lambda}(0, \Theta, -\Phi)\,|\lambda\rangle\, d\cos\Theta\, d\Phi. \tag{3}$$

La désintégration de N_{33} (B) s'exprime par le même développement (1), (3), avec $j = 3/2$, $l = 1$, $m = \lambda$:

$$\langle \theta\varphi|jlm\rangle = \sum_{\lambda_s} \sqrt{\frac{4}{4\pi}}\, C_{\lambda_s}^{\frac{3}{2}1}\, \mathcal{D}^{\frac{3}{2}*}_{\lambda\lambda_s}(\varphi, \theta, 0)\,|\lambda_s\rangle, \tag{4}$$

Θ, Φ sont les angles polaires de la direction de l'isobare dans le centre de masse de la réaction (A), en prenant comme axe polaire la direction du pion incident. Les angles θ, φ concernent la direction du pion de désintégration dans le c. m. de l'isobare dont la direction est prise comme axe OZ. On peut poser $\Phi = 0$ si les nucléons cibles ne sont pas polarisés. φ peut être mesuré à partir du plan de production de (A), l'axe OY lui étant alors normal. On a, d'après (2),

$$C_{\lambda_s}^{\frac{3}{2}1} = \sqrt{\frac{3}{4}}\, C\left(1\, \tfrac{1}{2}\, \tfrac{3}{2} \middle| 0\lambda_s\right) = \frac{\sqrt{2}}{2} \tag{5}$$

et l'on vérifie que

$$(6)\qquad \langle \Theta\Phi,\, \theta\varphi \,|\, \mathrm{JLM}\rangle = \frac{\sqrt{\mathrm{J}+\frac{1}{2}}}{2\pi} \sum_{\lambda} \mathrm{C}_{\lambda}^{\mathrm{JL}}\, d_{\mathrm{M}\lambda}^{\mathrm{J}}(\Theta) \left(d_{\lambda\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}}(\theta) \left| \tfrac{1}{2} \right\rangle + d_{\lambda-\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}}(\theta) \left| -\tfrac{1}{2} \right\rangle \right) e^{i\lambda\varphi}.$$

Les matrices $d_{\lambda\lambda}^{\mathrm{J}}$ sont données dans ([1]). La section efficace est proportionnelle au carré du module de (6). Si l'on note que

$$(\mathrm{C}_{\lambda}^{\mathrm{JL}})^2 = (\mathrm{C}_{-\lambda}^{\mathrm{JL}})^2, \qquad \mathrm{C}_{\frac{3}{2}}^{\mathrm{JL}}\mathrm{C}_{\frac{1}{2}}^{\mathrm{JL}} = \mathrm{C}_{-\frac{3}{2}}^{\mathrm{JL}}\,\mathrm{C}_{-\frac{1}{2}}^{\mathrm{JL}} \quad \text{et} \quad \mathrm{C}_{\frac{3}{2}}^{\mathrm{JL}}\mathrm{C}_{-\frac{1}{2}}^{\mathrm{JL}} = \mathrm{C}_{-\frac{3}{2}}^{\mathrm{JL}}\,\mathrm{C}_{\frac{1}{2}}^{\mathrm{JL}},$$

on obtient

$$(7)\qquad \frac{d\sigma^{\mathrm{JL}}}{d\cos\Theta\; d\cos\theta\; d\varphi} \propto \left(\mathrm{C}_{\frac{3}{2}}^{\mathrm{JL}}\right)^2 \left[\left(d_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\right)^2 + \left(d_{\frac{1}{2}-\frac{3}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\right)^2 \right] \times \frac{3}{4}\sin^2\theta$$

$$+ \left(\mathrm{C}_{\frac{1}{2}}^{\mathrm{JL}}\right)^2 \left[\left(d_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\right)^2 + \left(d_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\right)^2 \right] \times \left(1 - \frac{3}{4}\sin^2\theta\right)$$

$$- \frac{\sqrt{3}}{2} \mathrm{C}_{\frac{3}{2}}^{\mathrm{JL}}\mathrm{C}_{\frac{1}{2}}^{\mathrm{JL}} \left[d_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\, d_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta) - d_{\frac{1}{2}-\frac{3}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\, d_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta) \right] \sin 2\theta \cos\varphi.$$

$$- \frac{\sqrt{3}}{2} \mathrm{C}_{\frac{3}{2}}^{\mathrm{JL}}\mathrm{C}_{-\frac{1}{2}}^{\mathrm{JL}} \left[d_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\, d_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta) + d_{\frac{1}{2}-\frac{3}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta)\, d_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\mathrm{J}}(\Theta) \right] \sin^2\theta \cos 2\varphi.$$

Application. — 1° L'expression (7) permet de calculer les distributions par rapport aux trois axes. La dépendance en L des coefficients de ces distributions est étudiée dans la Note précédente ([3]).

2° *Asymétrie gauche-droite dans la désintégration de l'isobare.* — Considérant le troisième terme de (7) on voit que $\cos\varphi$ est multiplié par le facteur $\sin 2\theta$ et par une fonction de Θ tous deux impairs respectivement dans l'échange de θ en $\pi - \theta$ et de Θ en $\pi - \Theta$. Il s'ensuit que les intervalles

(*a*) $\quad 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < \Theta < \frac{\pi}{2};$

(*b*) $\quad \frac{\pi}{2} < \theta < \pi, \quad \frac{\pi}{2} < \Theta < \pi$

apportent des contributions en $\cos\varphi$ de même signe, et les intervalles

(*c*) $\quad \frac{\pi}{2} < \theta < \pi, \quad 0 < \Theta < \frac{\pi}{2};$

(*d*) $\quad 0 < \theta < \frac{\pi}{2}, \quad \frac{\pi}{2} < \Theta < \pi$

des contributions de signe contraire.

Nous définissons l'asymétrie de la désintégration par rapport au plan perpendiculaire au plan de production de (A) et contenant la direction de l'isobare (plan YOZ) par la quantité

$$\varepsilon = \frac{\text{Nombre de pions à gauche} - \text{Nombre de pions à droite}}{\text{Nombre total de pions}}.$$

Soient $\varepsilon(k)$ les asymétries correspondant respectivement à chacun des

quatre intervalles a, b, c, d. On peut alors calculer l'expression

$$\varepsilon = \frac{1}{4}[\varepsilon(a) + \varepsilon(b) - \varepsilon(c) - \varepsilon(d)].$$

L'intégration de (7) montre que

$$\varepsilon = f(\mathrm{J})\, \mathrm{C}^{\mathrm{JL}}_{\frac{3}{2}} \mathrm{C}^{\mathrm{JL}}_{\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

Les valeurs de $f(\mathrm{J})$ sont données dans le tableau ci-dessous :

J	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
$f(\mathrm{J})$	0	−0,85	−0,52	−0,52

La dépendance en L de $\mathrm{C}^{\mathrm{JL}}_{3/2}\mathrm{C}^{\mathrm{JL}}_{1/2}$, par suite de ε, est étudiée dans (5).

Notons que l'effet d'asymétrie est maximal pour des valeurs de $\cos\Theta$ voisines de -1 et $+1$. L'effet est multiplié par un facteur de l'ordre de 2 si l'on ne retient, par exemple, que des contributions telles que $0,7 \leqq |\cos\Theta| \leqq 1$.

L'effet d'asymétrie gauche-droite dans la désintégration de l'isobare pourrait éventuellement permettre de lever l'ambiguïté relative à la parité de la « résonance » N_{37} à $T_{\pi\,\mathrm{lab}} \cong 1300$ MeV du fait de la valeur élevée de son taux de désintégration par le canal $(\pi + N_{33})$ (6).

En effet, on a $\mathrm{J} = 7/2$ et les seules valeurs possibles de L sont 3 et 4, 2 et 5 étant exclues par l'expérience (7). Or, pour $\mathrm{L} = 3$ on trouve, d'après (8) : $\varepsilon = -0,1$, et pour $\mathrm{L} = 4$: $\varepsilon = +0,12$.

(1) L. Stodolsky et J. J. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 90; K. Gottfried et J. D. Jackson, *Rapport C.E.R.N.*, 8010/TH 397, 1964.

(2) M. Jacob et G. C. Wick, *Ann. Physics*, 7, 1959, p. 404.

(3) Dans l'approximation non relativiste.

(4) A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, II, p. 922.

(5) W. Laskar, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4528.

(6) D. L. Stonehill et H. L. Kraybill, *Rev. Mod. Phys.*, 34, 1962, p. 503.

(7) H. L. Kraybill, W. Laskar, J. P. Merlo, D. L. Stonehill et G. Valladas, *Tentative interpretation of the angular distributions of the π^0 and the π^+ in the reaction $\pi^+ p \to \pi^+ p \pi^0$* (à paraître).

(*Laboratoire de Physique corpusculaire à haute énergie Centre d'Études nucléaire de Saclay.*)

OPTICO-ACOUSTIQUE. — *Sur la génération d'hypersons par superposition de deux faisceaux lumineux cohérents dans un diélectrique solide ou liquide.* Note de M. **Alfred Kastler**, Membre de l'Académie.

Dans un article récent, Ch. Townes et coll. (1) ont attiré l'attention sur la possibilité d'engendrer des ondes hypersonores par effet Brillouin en utilisant la lumière excitatrice d'un laser.

Nous avons indiqué, dans une Note précédente (2), qu'une méthode efficace pour obtenir une onde hypersonore progressive dans une direction donnée est de superposer dans un milieu diélectrique deux faisceaux lumineux cohérents qui y produisent un système de franges d'interférences mobiles.

Nous allons donner une théorie élémentaire classique de cet effet.

1. *Production d'un système mobile de franges d'interférences lumineuses.* — Superposons deux faisceaux lumineux formés chacun de rayons parallèles de vibrations cohérentes, de fréquences circulaires ω_1 et ω_2 et de vecteurs d'ondes $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$, ces derniers faisant entre eux un angle θ. Les champs électriques des deux ondes électromagnétiques sont donnés par

$$y_1 = E_1 \cos\left(\omega_1 t - \vec{k}_1 . \vec{r}\right) \quad \text{et} \quad y_2 = E_2 \cos\left(\omega_2 t - \vec{k}_2 . \vec{r}\right).$$

Nous supposons leurs amplitudes égales : $E_1 = E_2 = E_0$. La superposition des deux ondes donne un champ électrique résultant

$$(1) \qquad y = y_1 + y_2 = 2 E_0 \cos\left[\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t - \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2} \vec{r}\right] \cos\left[\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t - \frac{\vec{k}_1 + \vec{k}_2}{2} \vec{r}\right]$$

qui représente un système de franges d'interférences planes.

Le comportement spatiotemporel du système de franges est déterminé par la fonction $\cos\left\{[(\omega_1 - \omega_2)/2]t - \left[\left(\vec{k}_1 - \vec{k}_2\right)/2\right]\vec{r}\right\}$.

Lorsque les pulsations ω_1 et ω_2 sont peu différentes de façon que

$$\sin\frac{\theta}{2} \gg \frac{|\vec{k}_1| - |\vec{k}_2|}{|\vec{k}_1 + \vec{k}_2|},$$

nous observons un système de franges mobiles d'interfranges

$$\delta' = \frac{\lambda'}{2 \sin\frac{\theta}{2}} \qquad \left(\lambda' = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)$$

se déplaçant avec la vitesse

$$\vec{V} = \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|} \frac{\omega_1 - \omega_2}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|}, \qquad \text{où } |k_1| = \frac{n\omega_1}{c} \quad \text{et} \quad |k_2| = \frac{n\omega_2}{c}.$$

Les franges défilent dans la direction et le sens du vecteur $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$. La grandeur de cette vitesse de défilement est

$$(2)\qquad |\vec{V}| = \frac{\omega_1 - \omega_2}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|} = \frac{c}{n}\,\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2}\,\frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}} = V.$$

c/n est la vitesse de la lumière dans le milieu (c, vitesse dans le vide; n, indice de réfraction du milieu).

2. *Onde électrostrictive produite par la lumière.* — Un champ électrostatique $\vec{E}$ appliqué à un milieu diélectrique de constante diélectrique $\mathcal{E}$ (constante diélectrique du vide $\mathcal{E}_0$, constante relative $\mathcal{E}_r = \mathcal{E}/\mathcal{E}_0$) produit dans ce milieu une pression électrostrictive

$$(3)\qquad \Delta P' = \rho\,\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \rho}\,\frac{E^2}{2} = \rho\,\frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial \rho}\,\mathcal{E}_0\,\frac{E^2}{2} \quad [(3), (4)],$$

ρ étant la densité du milieu.

Lorsque $\mathcal{E}_r$ est lié à la densité ρ par la relation de Lorentz-Lorenz :

$$\frac{\mathcal{E}_r - 1}{\mathcal{E}_r + 2}\,\frac{1}{\rho} = \text{Cte},$$

on a

$$\rho\,\frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial \rho} = \frac{(\mathcal{E}_r - 1)(\mathcal{E}_r + 2)}{3}$$

et par conséquent $\Delta P' = \gamma E^2$, en posant

$$(4)\qquad \gamma = \frac{\mathcal{E}_0}{2}(\mathcal{E}_r - 1)\,\frac{\mathcal{E}_r + 2}{3} = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0}{2}\,\frac{\mathcal{E}_r + 2}{3}.$$

Dans une onde lumineuse, le milieu matériel est trop inerte pour suivre les variations rapides du champ $\vec{E}$ à la fréquence optique. Une onde lumineuse sinusoïdale

$$y = E_0 \cos\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)$$

engendre dans le milieu une pression électrostrictive moyenne proportionnelle au carré moyen du champ électrique dans le temps, qui vaut

$$\overline{y^2} = \frac{1}{2}E_0^2.$$

La pression électrostrictive moyenne créée dans le milieu soumis au système de franges d'interférences décrit par la relation (1) est donc proportionnelle à

$$(5)\qquad \overline{y^2} = \overline{4E_0^2 \cos^2\left[\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}t - \frac{\vec{k}_1 + \vec{k}_2}{2}\vec{r}\right]}\cos^2\left[\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}t - \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2}\vec{r}\right]$$

$$= 2E_0^2 \cos^2\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}t - \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2}\vec{r}\right) = E_0^2 + E_0^2 \cos\left[(\omega_1 - \omega_2)t - \left(\vec{k}_1 - \vec{k}_2\right)\vec{r}\right].$$

La partie variable dans le temps de $\overline{y^2}$ produit une « onde électrostrictive »

(6) $$\Delta P' = \gamma E_0^2 \cos\left[(\omega_1 - \omega_2)\, t - \left(\vec{k}_1 - \vec{k}_2\right)\vec{r}\,\right] = \gamma E_0^2 \cos\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right).$$

en posant $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ et en introduisant la « vitesse de défilement » V définie plus haut, l'abscisse x étant prise dans le sens du vecteur $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$.

3. *Équation différentielle de l'onde élastique forcée produite dans le milieu par l'onde électrostrictive.* — Écrivons pour une tranche d'abscisse x et d'épaisseur dx du milieu élastique subissant le déplacement longitudinal u parallèle à x l'équation fondamentale de la dynamique, S étant la surface de la tranche, et ρ la masse spécifique.

La force d'inertie est

$$df = dm\,\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \rho S\, dx\,\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}.$$

La tranche est soumise à la force élastique $-S\,dx[\partial(\Delta P)/\partial x]$, où

(7) $$\Delta P = -\frac{1}{\chi}\frac{\Delta v}{v} = -\frac{1}{\chi}\frac{\partial u}{\partial x}$$

χ étant le coefficient de compressibilité isentropique et v le volume.

La force motrice électrostrictive agissant sur la tranche a pour expression

(8) $$S\,dx\gamma\frac{\partial(E^2)}{\partial x} = S\,dx\gamma E_0^2\,\frac{\Omega}{V}\sin\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right).$$

Nous admettrons l'existence d'une force d'amortissement de forme

(9) $$-\rho S\,dx g\frac{\partial u}{\partial t}.$$

Cette force étant proportionnelle à la masse de la tranche et à sa vitesse de déplacement $\partial u/\partial t$, g est un coefficient d'amortissement.

En supprimant le facteur commun $S\,dx$, l'équation différentielle du mouvement de la tranche se met sous la forme

(10) $$\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\frac{\partial(\Delta P)}{\partial x} + \gamma\frac{\partial(E^2)}{\partial x} - \rho g\frac{\partial u}{\partial t}.$$

L'équation différentielle (10), en y substituant (7) et (8), prend la forme

(11) $$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\,\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - g\frac{\partial u}{\partial t} + \alpha\sin\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right).$$

Nous avons posé

(12) $$v^2 = \frac{1}{\chi\rho} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\gamma}{\rho}\,\frac{\Omega}{V}E_0^2.$$

Le coefficient d'amortissement g a les dimensions de l'inverse d'un temps τ. Ce temps représente le temps d'amortissement de l'onde élastique.

L'expression $Q = \Omega/g = \Omega\tau$ joue le rôle de « facteur de qualité » du milieu pour les ondes élastiques.

4. *Solution de l'équation différentielle.* — Nous cherchons, pour l'équation différentielle (11), des solutions représentant des « ondes forcées » de forme

$$(13)\qquad u = u_0 \sin\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right], \qquad \frac{\partial u}{\partial x} = -u_0 \frac{\Omega}{V} \cos\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right].$$

L'onde de densité $\Delta\rho/\rho = -\partial u/\partial x$ est alors donnée par

$$(14)\qquad \Delta\rho = \rho u_0 \frac{\Omega}{V} \cos\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right] = \Delta\rho_0 \cos\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right].$$

Nous remarquons que l'angle φ correspond au retard de phase de l'onde de densité par rapport à l'onde électrostrictive (6) :

$$\Delta P' = \overline{\gamma E^2} = \gamma E_0^2 \cos \Omega\left(t - \frac{x}{V}\right).$$

En substituant dans l'équation (11) les valeurs de

$$\frac{\partial u}{\partial t} = u_0 \Omega \cos\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right],$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = - u_0 \Omega^2 \sin\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right],$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = - u_0 \frac{\Omega^2}{V^2} \sin\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right],$$

nous obtenons une relation de la forme

$$(15)\qquad A \cos \Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) + B \sin \Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) = 0$$

qui doit être satisfaite quelles que soient les valeurs de t et de x, ce qui exige que $A = 0$ et $B = 0$.

Ces relations nous fournissent des expressions pour φ et pour u_0.

Nous trouvons

$$(16)\qquad \operatorname{cotg} \varphi = \frac{\dfrac{v^2}{V^2} - 1}{\dfrac{g}{\Omega}} \qquad \text{et} \qquad u_0 = \frac{\alpha}{g\Omega} \sin \varphi,$$

en choisissant la détermination $0 < \varphi < \pi$ de façon que l'amplitude u_0 soit toujours positive.

En introduisant le facteur de qualité $Q = \Omega/g$, les relations précédentes se mettent sous la forme

$$(17)\qquad \operatorname{cotg} \varphi = Q\left(\frac{v^2}{V^2} - 1\right) \qquad \text{et} \qquad u_0 = \frac{\alpha}{g\Omega} \sin \varphi,$$

L'amplitude $\Delta\rho_0$ de l'onde de densité est donnée d'après (14) et (12) par

$$\frac{\Delta\rho_0}{\rho} = \frac{u_0\Omega}{V} = \frac{\alpha Q}{\Omega V}\sin\varphi = \frac{\gamma Q}{\rho V^2}E_0^2\sin\varphi. \tag{18}$$

5. *Puissance consommée par l'onde hypersonore.* — La puissance transmise par la lumière à l'onde hypersonore est consommée par l'amortissement de celle-ci. La force amortissante agissant sur une tranche d'épaisseur dx et d'aire S est en valeur absolue

$$df = \rho S\, dx\, g\frac{\partial u}{\partial t}.$$

Elle donne lieu à un travail résistant

$$d^2\tau = df\, du = \rho S\, dx\, g\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 dt.$$

Comme

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 = u_0^2\Omega^2\cos^2\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right] \quad \text{et que} \quad \overline{\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2} = \frac{1}{2}u_0^2\Omega^2,$$

la valeur moyenne du travail pendant un temps t long par rapport à la période est

$$d\tau = \frac{1}{2}\rho S\, dx\, g u_0^2\Omega^2 t.$$

La puissance consommée par unité de volume ($S\,dx = 1$) est donc

$$W = \frac{1}{2}g u_0^2\Omega^2. \tag{19}$$

Elle peut, d'après (17) et (12) se mettre sous la forme

$$W = \frac{1}{2}(\gamma E_0^2)^2\frac{Q\Omega}{\rho V^2}\sin^2\varphi. \tag{20}$$

6. *Discussion des résultats. Phénomène de résonance.* — Les formules précédentes montrent qu'un effet de résonance se produit lorsque $\varphi = \varphi_0 = \pi/2$.

On a alors $\sin\varphi = 1$ et $\cotg\varphi = 0$, ce qui exige que $V = v$.

Cette résonance a lieu lorsque la vitesse de déplacement V *devient égale à la vitesse de propagation* v *des ondes élastiques dans le milieu.*

La relation de Brillouin :

$$\frac{\Omega}{\omega} = 2\frac{v}{c}\sin\frac{\theta}{2},$$

prend ainsi une signification nouvelle : elle exprime l'égalité entre les deux vitesses V *et* v.

La puissance W est maximale à la résonance. Elle tombe à la valeur moitié de la valeur maximale pour $\sin^2 \varphi = 1/2$. Les deux valeurs correspondantes de φ sont

$$\varphi' = \frac{\pi}{4} \quad \text{et} \quad \varphi'' = \frac{3\pi}{4};$$

$$\operatorname{cotg}\varphi' = \operatorname{cotg}\varphi'' = 1 \quad \text{et} \quad \frac{v^2}{V^2} - 1 = \pm Q.$$

Lorsque Q est grand devant l'unité, ce qui est toujours le cas, il en résulte que

$$\frac{V'}{v} = 1 - \frac{1}{2Q}, \quad \frac{V''}{v} = 1 + \frac{1}{2Q}.$$

Pour la fonction W, la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance dans l'échelle de la vitesse V est donnée par

$$\frac{\Delta V}{v} = \frac{V'' - V'}{v} = \frac{1}{Q}.$$

Pour un cristal dur comme le quartz ou le corindon, le facteur de qualité atteint à basse température des valeurs de l'ordre de $Q = 10^7$ (5). La résonance est, dans ce cas, extrêmement aiguë.

Au moment de la résonance $\varphi = \pi/2$. L'onde de densité $\Delta\rho$ présente alors par rapport à l'onde électrostrictive $\Delta P' = \gamma \overline{E^2}$ un retard de chemin acoustique d'un quart de longueur d'onde.

Nous étudierons, dans une Note ultérieure, le mécanisme de transfert de l'énergie lumineuse d'une onde lumineuse à l'autre et à l'onde sonore.

(1) R. Y. Chiao, C. H. Townes et B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Let.*, 12, 1964, p. 592.

(2) A. Kastler, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4233.

(3) G. Bruhat, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1962, p. 377.

(4) Nous employons les unités électriques Giorgi définies dans G. Bruhat, *Électricité*, Masson, Paris, 1956.

(5) S. W. Tehon et S. Wanuga, *Proc. I. E. E. E.*, 52, 1964, p. 1113; E. Gates, *Proc. I. E. E. E.*, 52, 1964, p. 1129.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Solution de certains problèmes thermocinétiques par les séries divergentes.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Jean Lecomte.

Par la théorie des séries divergentes dites définissables, on peut donner des solutions sous forme de développements asymptotiques, parce que toutes les opérations de calcul reçoivent un sens précis. Application au mur composite d'épaisseur infinie.

On sait que les développements *asymptotiques* jouent un certain rôle dans l'intégration des équations paraboliques. En particulier, les questions de chaleur tendant à se simplifier aux grandes valeurs du temps, on trouve, dans de telles séries, un outil précieux qui donne une solution, numériquement utilisable, à divers problèmes difficiles.

Soit, par exemple, un flux de chaleur, de densité constante φ_0, tombant sur un mur composite, en repos thermique initial, les deux plaques ayant les caractéristiques physiques $\lambda_1 c_1 \rho_1$, $\lambda_2 c_2 \rho_2$ (λ, conductivité thermique; $c\rho$, chaleur spécifique voluminique), la première ayant l'épaisseur d_1, l'autre étant considérée comme d'épaisseur infinie. On pose $s = \sqrt{\lambda c \rho}$. On demande le champ de température $T(x, t)$ dans le premier milieu, et, en particulier, la température superficielle T_s, en fonction du temps. Cela constitue une généralisation du problème du mur homogène, illimité dans son épaisseur.

On prendra l'origine des abscisses à la surface de jonction, de sorte que la face d'entrée est à l'abscisse $-d_1$. On désignera par $\theta(t)$ la température $T(o, t)$ de ladite surface de jonction. La loi $T(x, t)$ sera prise sous la forme :

$$(1)\quad T(x, t) = f_{-1}(x)\sqrt{t} + f_0(x) + f_1(x)\, t^{-\frac{1}{2}} + f_3(x)\, t^{-\frac{3}{2}} + f_5(x)\, t^{-\frac{5}{2}} + f_7(x)\, t^{-\frac{7}{2}} + \ldots,$$

cette expression étant inspirée du développement, connu, correspondant à l'identité des deux milieux. On pourrait, d'ailleurs, établir directement que les puissances entières négatives de t ne sauraient être présentes ici. Il faut craindre, *a priori*, que cette expression ne représente T qu'à une fonction près de développement asymptotique identiquement nul, mais, dans le domaine qui nous occupe, seules des exponentielles jouiraient de cette propriété, et l'on peut montrer que la solution n'en contient pas.

En écrivant que l'équation de la chaleur est satisfaite, on obtient les conditions (2) comportant des constantes à déterminer.

On en déduit l'expression (3) de la densité de flux locale instantanée.

Cette formule donne aussitôt des relations entre les coefficients, puisque, pour $x = -d_1$, φ se réduit à la constante φ_0. On écrit (4).

$$
(2)\quad \left\{
\begin{aligned}
&f_{-1} = b,\\
&f_0 = cx + d,\\
&f_1 = c_1\rho_1\lambda_1^{-1}\, b\,\frac{x^2}{4} + A_0 x + B_0,\\
&f_3 = -(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\, b\,\frac{x^4}{96} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_0\,\frac{x^3}{12} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_0\,\frac{x^2}{4} - A_1 x - B_1;\\
&f_5 = (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\, b\,\frac{x^6}{1920} + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,A_0\,\frac{x^5}{160} + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,B_0\,\frac{x^4}{32}\\
&\qquad + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_1\,\frac{x^3}{4} + 3\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_1\,\frac{x^2}{4} + A_2 x + B_2,\\
&f_7 = -(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^4\, b\,\frac{x^8}{43\,008} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\,A_0\,\frac{x^7}{2\,688} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\,B_0\,\frac{x^6}{384}\\
&\qquad - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2 A_1\,\frac{x^5}{32} - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,B_1\,\frac{x^4}{32} - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_2\,\frac{x^2}{4} - A_3 x - B_3,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
\right.
$$

$$
(3)\quad \varphi = -\lambda_1 T_x
$$

$$
= -\lambda_1 - \left\{
\begin{aligned}
&c + \left[(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\, b\,\frac{x}{2} + A_0\right] t^{-\frac{1}{2}}\\
&\quad + \left[-(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\, b\,\frac{x^3}{24} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_0\,\frac{x^2}{4} - (c_1\rho_1\lambda_{1\,1}^{-})\,B_0\,\frac{x}{2} - A_1\right] t^{-\frac{3}{2}}\\
&\quad + \left[(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\, b\,\frac{x^5}{320} + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,A_0\,\frac{x^4}{32} + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,B_0\,\frac{x^3}{8}\right.\\
&\qquad\qquad \left. + 3\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_1\,\frac{x^2}{4} + 3\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_1\,\frac{x}{2} + A_2\right] t^{-\frac{5}{2}}\\
&\quad + \left[-(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^4\, b\,\frac{x^7}{5376} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\,A_0\,\frac{x^6}{384} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\,B_0\,\frac{x^5}{64}\right.\\
&\qquad - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1}) A_1\,\frac{x^4}{32} - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,B_1\,\frac{x^3}{8}\\
&\qquad\qquad \left. - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_2\,\frac{x^2}{4} - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_2\,\frac{x}{2} - A_3\right] t^{-\frac{7}{2}}\\
&\quad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
\right.
$$

$$
(4)\quad \left\{
\begin{aligned}
&-\lambda_1 c = \varphi_0,\\
&-(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\, b\,\frac{d_1}{2} + A_0 = 0,\\
&(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\, b\,\frac{d_1^3}{24} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_0\,\frac{d_1^2}{4} + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_0\,\frac{d_1}{2} - A_1 = 0,\\
&-(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\, b\,\frac{d_1^5}{320} + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,A_0\,\frac{d_1^4}{32} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,B_0\,\frac{d_1^3}{8}\\
&\qquad + 3\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_1\,\frac{d_1^2}{4} - 3\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_1\,\frac{d_1}{2} + A_2 = 0,\\
&(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^4\, b\,\frac{d_1^7}{5376} - (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\,A_0\,\frac{d_1^6}{384} + (c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^3\,B_0\,\frac{d_1^5}{64}\\
&\qquad - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,A_1\,\frac{d_1^4}{32} + 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})^2\,B_l\,\frac{d_1^3}{8}\\
&\qquad - 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,A_2\,\frac{d_1^2}{4} + 5\,(c_1\rho_1\lambda_1^{-1})\,B_2\,\frac{d_1}{2} - A_3 = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
\right.
$$

Reste maintenant à écrire les conditions de flux à la surface de jonction. La densité de flux, φ_1 en tant que provenant du milieu 1, est donnée par la formule (3) où l'on fait $x = 0$:

$$(5)\qquad \varphi_1 = -\lambda_1 c - \lambda_1 A_0 t^{-\frac{1}{2}} + \lambda_1 A_1 t^{-\frac{3}{2}} - \lambda_1 A_2 t^{-\frac{5}{2}} + \lambda_1 A_3 t^{-\frac{7}{2}} - \ldots.$$

La densité de flux, φ_2 en tant que pénétrant dans le milieu 2 (mais égale à φ_1) est donnée par la formule classique, θ étant la température, initialement nulle, en $x = 0$:

$$(6)\qquad \varphi_2 = \frac{s_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{d\theta}{d\tau} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}.$$

Or, θ est donné, d'après (1) et (2), par la formule :

$$(7)\qquad \theta = b\sqrt{t} + d + B_0 t^{-\frac{1}{2}} - B_1 t^{-\frac{3}{2}} + B_2 t^{-\frac{5}{2}} - B_3 t^{-\frac{7}{2}} + \ldots.$$

Portant dans (6), on trouve :

$$(8)\qquad \varphi_2 = \frac{s_2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^t \frac{b}{2\sqrt{t}} \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} - \int_0^t \frac{1}{2} \left(B_0 \tau^{-\frac{3}{2}} - 3B_1 \tau^{-\frac{5}{2}} + 5B_2 \tau^{-\frac{7}{2}} - 7B_3 \tau^{-\frac{9}{2}} + \ldots \right) \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \right].$$

La première intégrale vaut $\pi b/2$. Et, *d'après les résultats d'une Note antérieure*, les autres, qui sont *divergentes*, se calculent comme le produit d'un coefficient numérique par $t^{-(2p+1)/2}$ et par les B d'indice $(2p-1)/2$, interpolés *idéaux* (1) entre les B_i. En identifiant avec (5) l'expression obtenue, on aboutit aux relations :

$$(9)\qquad \begin{cases} -\lambda_1 c = \varphi_0 = s_2\sqrt{\pi}\,\dfrac{b}{2}, \\ \lambda_1 A_1 = s_2\sqrt{\pi}\, B_{\frac{1}{2}} \ \ldots\ \lambda_1 A_p = \dfrac{1.3.5.(2p-1)}{2^{p-1}(p-1)!} s_2\sqrt{\pi}\, B_{\frac{2p-1}{2}} \end{cases}$$

De la première de ces relations on déduit :

$$(10)\qquad b = \frac{2\varphi_0}{s_2\sqrt{\pi}}.$$

b étant connu, la seconde relation (4) donne la valeur de A_0 :

$$(11)\qquad A_0 = \frac{\varphi_0 c_1 \rho_1 d_1}{\lambda_1 s_2 \sqrt{\pi}}.$$

Le terme constant d se calcule à partir du bilan de la chaleur accumulée, de l'origine des temps à l'époque t, dans le premier milieu. Le calcul, effectué par les *séries divergentes* [1], conduit à l'expression :

$$(12)\qquad d = -\frac{\varphi_0 d_1}{2\lambda_1} - \frac{2\pi\lambda_1}{c_1\rho_1 d_1} A_{\frac{1}{2}},$$

$A_{1/2}$, interpolé *idéal* des A_i, ne pouvant se calculer par application des équations du tableau (9), la loi des A_i changeant en deçà de A_1.

Remplaçons, dans le système (4), les A_i par leur expression tirée de (9), et b et A_0 par leur valeur connue. Nous obtenons un système linéaire (S) reliant progressivement les B (d'indice entier et non entier). En observant le rôle qu'y joue le paramètre s_2, on constate qu'on peut, en y faisant jouer la cohérence de la suite de *tous* les B, résoudre le système, en considérant chaque B_j de la suite comme la somme du quotient, par s_2^{2j+2}, d'une fonction $F_j(s_1)$, et du quotient par s_2, d'une fonction analogue $G_j(s_1)$, certaines de ces fonctions pouvant être nulles. On considère, par analogie, que $A_{1/2}$, qui joue le rôle d'un B_i, doit être donné par le quotient d'une fonction $k(s_1)$ par s_2^2. Le système (S) ne laisse alors subsister que trois fonctions inconnues de s_1.

On détermine ces inconnues restantes en comparant le mur composite à un mur homogène pour lequel on a, en tout point, $s = s_1$. θ est alors la température θ', à la profondeur d_1, d'un mur homogène illimité. Une formule connue permet de la calculer en termes finis, et son développement asymptotique donne :

$$(13)\quad \frac{1}{\varphi_0}\theta' = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{t}}{s_1} - \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{4}\frac{s_1 d_1^2}{\lambda_1^2}t^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{96}s_1^3\frac{d_1^4}{\lambda_1^4}t^{-\frac{3}{2}} + \frac{1}{1920}s_1^5\frac{d_1^6}{\lambda_1^6}t^{-\frac{5}{2}} - \ldots\right).$$

En identifiant avec (7) on a, par le coefficient de $t^{-(2i+1)/2}$, les expressions d'où l'on tire les fonctions F et G. On possède, par trois telles déterminations, tout ce que ne pouvait pas donner le système (S) directement. Le problème est donc résolu par la série asymptotique (1), puisque b, c, d, A_i, B_i sont connus. En particulier, la température superficielle a l'expression :

$$(14)\quad T_s = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi_0}{s_2}\sqrt{t} + \frac{1}{2}\varphi_0\frac{d_1}{\lambda_1}\frac{s_2^2 - s_1^2}{s_2^2}$$
$$- \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi_0}{s_2}\frac{s_2 - s_1}{s_2}\left[\frac{1}{4}\left(\frac{s_1 d_1}{\lambda_1}\right)^2\frac{1}{\sqrt{t}} - \frac{1}{24}\frac{9s_1^2 + 9s_1 s_2 - 5s_2^2}{s_2^2}\left(\frac{s_1 d_1}{\lambda_1}\right)^4\frac{1}{t\sqrt{t}} + \ldots\right].$$

Les lettres recevant les valeurs numériques normales, la série asymptotique entre crochets, dès $t = 0{,}5\,s$, se calcule sans difficulté.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) P. Vernotte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3165.

(29, *avenue Félix-Faure, Paris*, 15e.)

THERMODYNAMIQUE. — *Masse volumique de la forme solide γ du gallium.* Note (*) de M. Louis Bosio, présentée par M. René Lucas.

Nous déterminons la variation de volume ΔV_γ accompagnant la fusion d'une forme solide de gallium, instable à la pression atmosphérique (gallium γ) qui fond à — 35,6°C. A cette température, la masse volumique de Ga_γ est égale à 6,20 g/cm³ alors que l'autre phase métastable Ga II et la forme stable Ga I ont respectivement les masses volumiques égales à 6,23 et 5,91 g/cm³.

Nous avons déjà signalé (1) que des gouttelettes de gallium provenant d'une émulsion du métal liquide pouvaient cristalliser en une forme instable à la pression atmosphérique, le gallium γ. Cette phase solide n'apparaissant que pour des échantillons de très faible volume, nous avons dû utiliser une méthode microdilatométrique pour mesurer les changements de volume à la fusion.

Le dilatomètre à tige utilisé, représenté sur la figure 1 *a*, possède un capillaire Ti d'environ 90 μm de diamètre; les déplacements du niveau dilatométrique sont mesurés à ± 5 μm à l'aide d'un microscope M muni d'un oculaire micrométrique. Le réservoir du dilatomètre a un très faible volume, de l'ordre de 3 mm³, afin que la dilatation du liquide dilatométrique, ici l'alcool éthylique, soit telle que le niveau reste dans la tige capillaire Ti lorsque la température varie de + 30 à — 100°C. Un thermocouple différentiel T, identique à celui déjà utilisé pour l'obtention des diagrammes de rayons X (2), permet de déceler la cristallisation de l'échantillon et de connaître la nature de la phase cristalline qui apparaît, celle-ci pouvant être soit la forme γ, soit la phase Ga II, soit enfin la forme stable Ga I (3).

Un manchon P, constitué par deux tubes de verre entre lesquels le vide a été fait, permet, pendant la durée de l'expérience, de maintenir la température du capillaire constante et de rendre le niveau dilatométrique insensible aux variations de la température ambiante. Le cylindre de laiton C diminue des variations de température entre les différents points du réservoir et évite les dérives parasites du thermocouple différentiel T.

L'expérience est menée de la façon suivante : le dilatomètre étant rempli d'alcool éthylique, une goutte G provenant de l'émulsion d'une masse de quelques grammes de gallium liquide dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium, est introduite dans le réservoir dilatométrique par l'orifice O de 0,8 mm de diamètre (*fig.* 1 *a* et 1 *b*). Celui-ci est recouvert d'un joint J en caoutchouc ou en plomb, lui-même serré dans un collier métallique D disposé autour du capillaire (*fig.* 1 *b*). Le dilatomètre est placé dans le cylindre C; le joint torique F et l'écrou E maintiennent le dilatomètre sur l'une des soudures du couple thermoélectrique T (*fig.* 1 *a*).

Après refroidissement et cristallisation de l'échantillon aux environs de — 75°C, le dilatomètre est immergé dans un bain d'alcool maintenu à — 37,00 ± 0,01°C; la température de ce bain est repérée par une thermistance placée dans une branche d'un pont de Wheatstone. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la température du bain est élevée à une vitesse voisine de 2°C/h; l'écart de température entre le réservoir du dilatomètre et le bain est alors inférieur à 0,05°C.

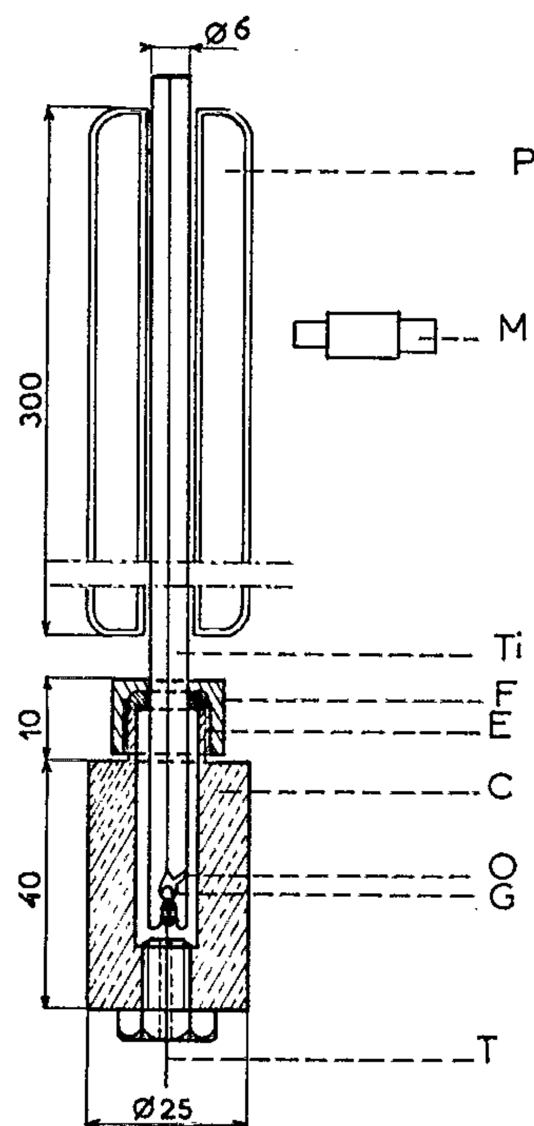


Fig. 1 *a*.

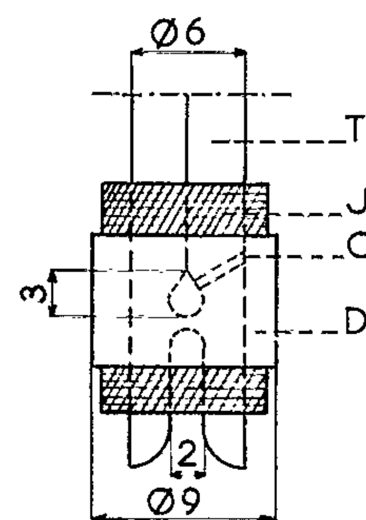


Fig. 1 *b*.

La figure 2 *a* donne à titre d'exemple, pour une goutte de 700 μm de diamètre, la variation du niveau dilatométrique en fonction de la température; l'écart Δl_γ entre les deux droites parallèles *ab* et *cd* donne la dénivellation à la fusion de l'échantillon. Les variations du niveau obtenues lors de la fusion de la même gouttelette ayant cristallisé sous les formes Ga II et Ga I sont représentées sur les figures 2 *b* et 2 *c*; Δl_{II} et Δl_I sont les écarts de niveau à la fusion de ces deux variétés cristallines.

La variation de volume à la fusion de Ga I étant $\Delta V_I = -0{,}00529$ cm³/g (4), les valeurs de ΔV_{II} et ΔV_{II} sont données par

$$\Delta V_\gamma = \frac{-\Delta V_I \Delta l_\gamma}{-\Delta l_I} \quad \text{et} \quad \Delta V_{II} = \frac{-\Delta V_I \Delta l_{II}}{-\Delta l_I}.$$

Nous avons trouvé :

$$\Delta V_\gamma = 0{,}00136 \pm 0{,}00008 \text{ cm}^3/\text{g},$$
$$\Delta V_{II} = 0{,}0023 \pm 0{,}0001 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Les valeurs de ΔV_{II} sont en bon accord avec celles obtenues sur des masses de plusieurs grammes ([5]).

Aux températures de fusion $T_{\gamma} = -35,6^{o}C$ et $T_{II} = 16,3^{o}C$, nous avons mesuré la densité du gallium liquide :

$$d_{-35,6} = 6,153 \pm 0,008 \quad \text{et} \quad d_{-16,3} = 6,136 \pm 0,005.$$

Par suite, les masses volumiques des deux phases instables Ga_{γ} et Ga II sont respectivement :

$$\rho_{\gamma} = 6,20 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3,$$
$$\rho_{II} = 6,23 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3.$$

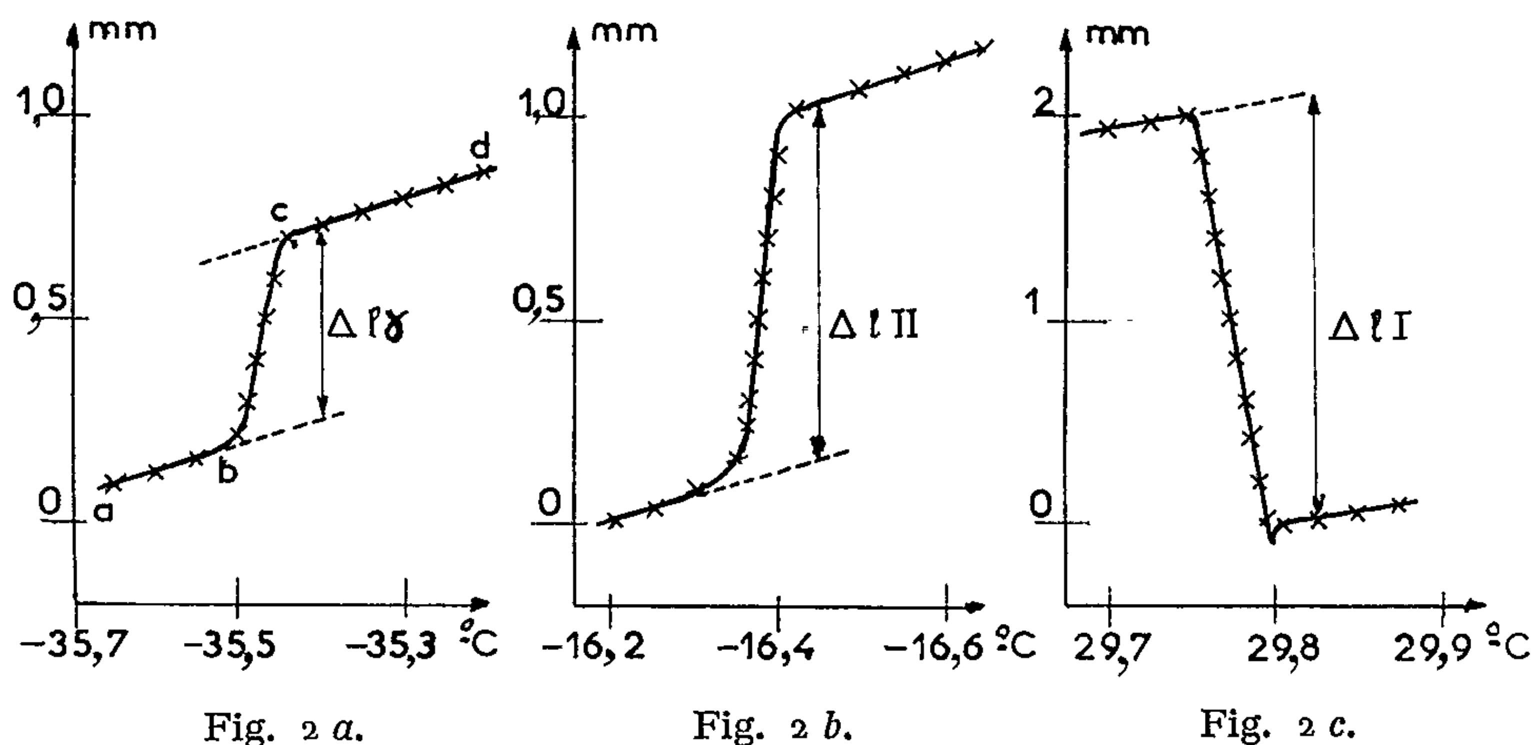


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*. Fig. 2 *c*.

La forme Ga_{γ}, plus dense que la phase Ga I, stable à la pression atmosphérique, doit posséder un domaine de stabilité aux pressions élevées; à la pression atmosphérique, Ga_{γ} est moins dense que la phase Ga II, de même qu'aux pressions supérieures à 30 kbars Ga III est moins dense que Ga II ([6]). Ce résultat confirme nos présomptions sur la similitude des formes solides Ga_{γ} et Ga III ([7]).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) L. Bosio, A. Defrain et I. Epelboin, *J. Phys. Rad.*, 23, n° 10, 1962, p. 876.
([2]) L. Bosio et A. Defrain, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 901.
([3]) L. Bosio et A. Defrain, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 859.
([4]) T. W. Richards et S. Boyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 280.
([5]) A. Defrain, *Thèse d'État*, éditions *Métaux et Corrosion*, Paris, 1960.
([6]) A. Jayaraman, W. Klement, R. C. Newton et G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 7.
([7]) L. Bosio et A. Defrain, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4929.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Montage analogique d'un résonateur série à cycle d'hystérésis rectangulaire.* Note (*) de M. **Robert Bouc**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail précédent [1], on a étudié par les méthodes de la mécanique non linéaire l'influence du cycle d'hystérésis sur la résonance d'un circuit série comportant une self bobinée sur une ferrite à fortes pertes.

Dans cette Note, on se propose de simuler sur un calculateur analogique le circuit de la figure 1. L'équation régissant les variations du flux total à travers la bobine est :

$$\frac{d\varphi}{dt} + \frac{\varphi}{CR} + \frac{1}{C}\int \mathcal{F}(\varphi)\,dt = E\cos\omega t. \tag{1}$$

La caractéristique courant-flux $I = \mathcal{F}(\varphi)$ est donnée par la figure 2.

Selon le régime forcé (supposé quasi sinusoïdal), le cycle à considérer est, soit du type A'B'C'D' ($\sup|\varphi| < \varphi_0$), soit du type A, B, C, D, E, F ($\sup|\varphi| > \varphi_0$).

On peut simuler l'hystérésis d'une bobine à noyau de fer à cycle rectangulaire (ou non) en translatant par commutation la caractéristique d'aimantation moyenne obtenue à partir d'un traducteur de fonction [2].

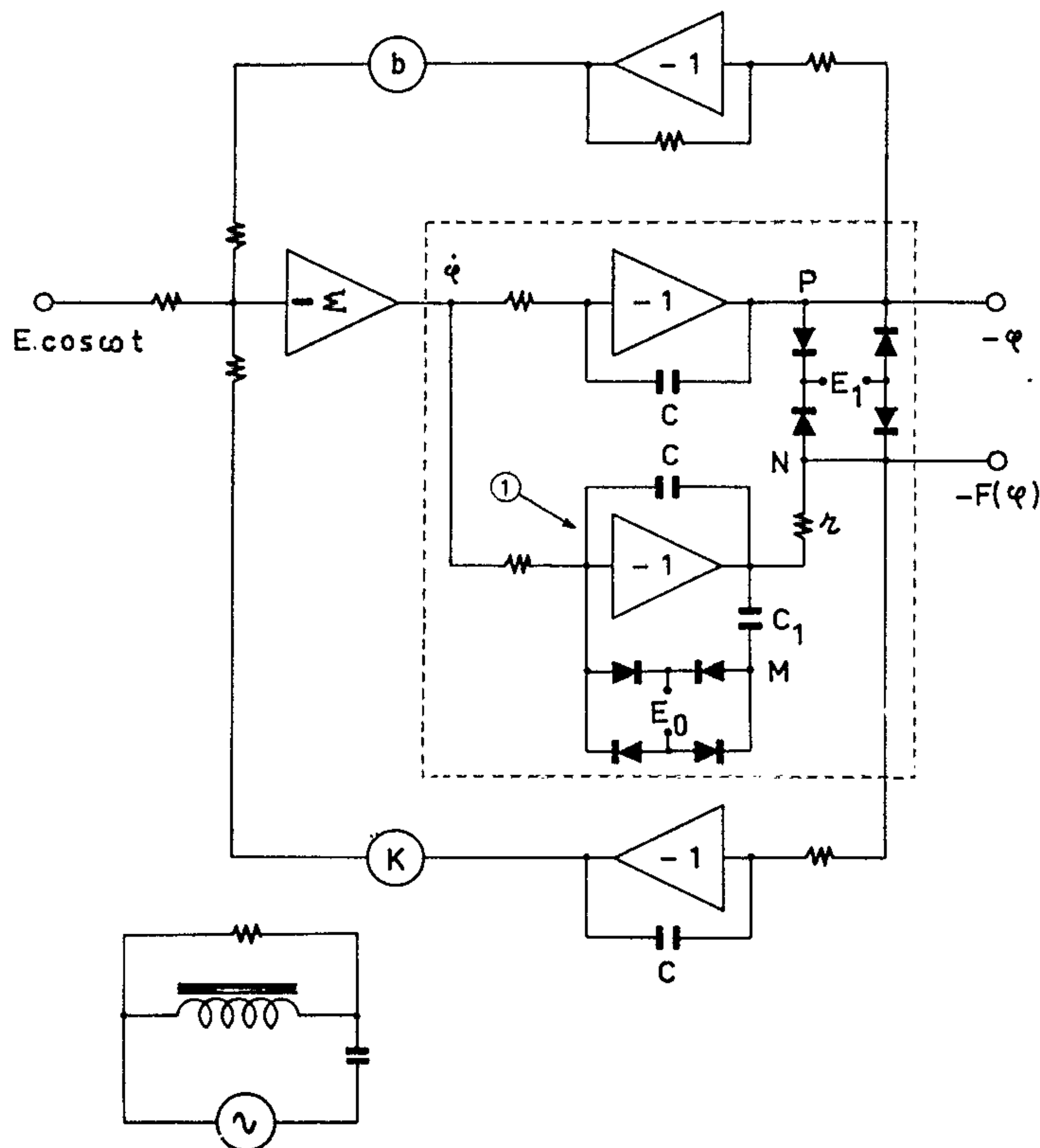


Fig. 1.

Adaptant à notre problème une idée exposée dans [3] on utilise ici deux intégrateurs et deux ponts à diodes.

On peut toujours ramener à 1 la pente des droites EF et BC et par un choix convenable de variables réduites écrire (1) sous la forme

$$\frac{d\Phi}{d\tau} + b\,\Phi + \mathrm{K}\int \mathcal{F}(\Phi)\,d\tau = \overline{\mathrm{E}}\cos\nu\tau,$$

le schéma de calcul est celui de la figure 1 où les constantes de temps des intégrateurs sont de 1 s.

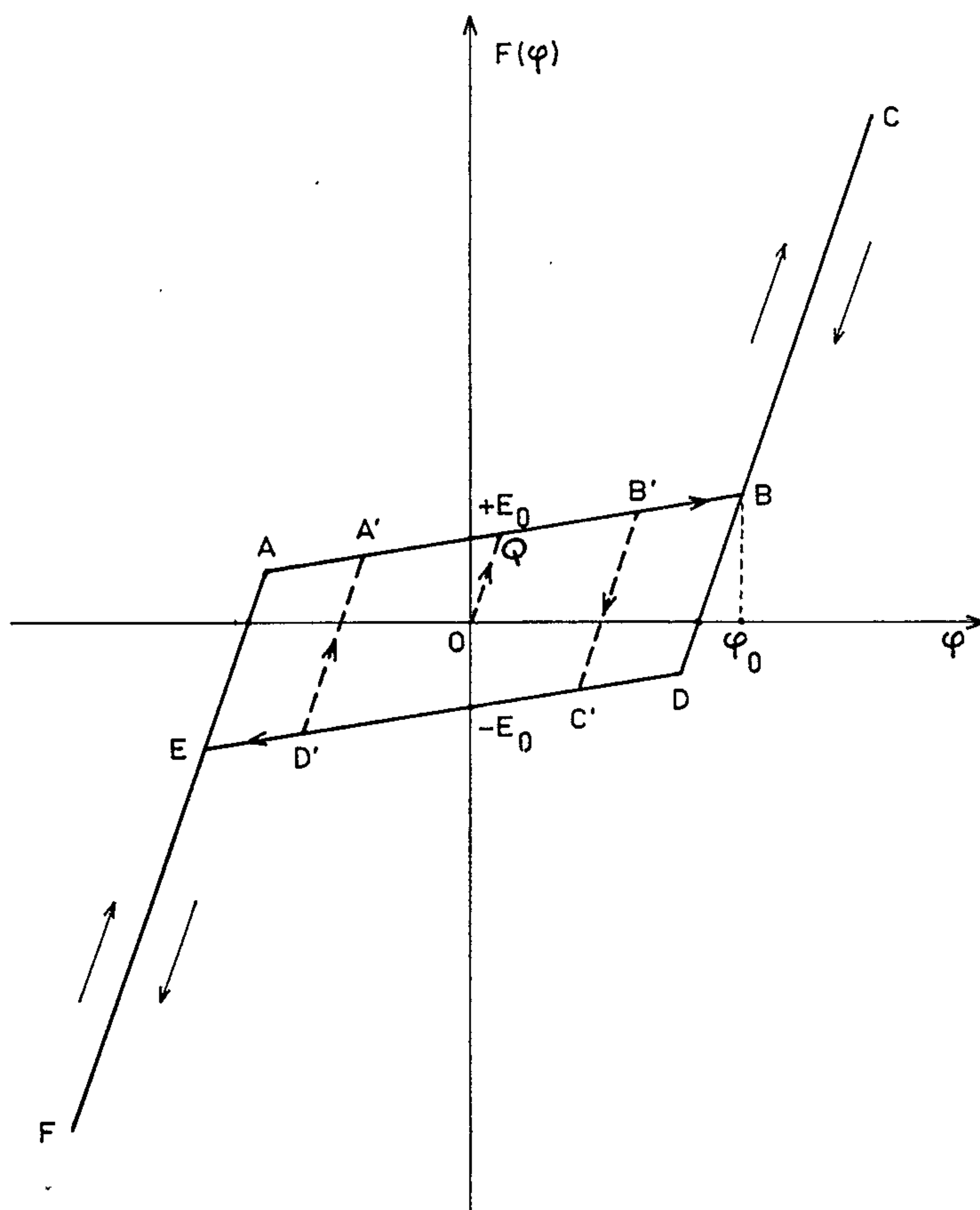


Fig. 2.

Pour sup$|\Phi| < \Phi_0$ le cycle tel que A′B′C′D′ est obtenu par modification de la constante de temps de l'intégrateur (1) lorsque le potentiel en M (*fig.* 1) atteint la tension E_0 de polarisation du pont; le condensateur C_1 s'ajoute à C et impose aux segments A′B′ et C′D′ la pente désirée. Les points B′ et D′ correspondent aux instants où $d\Phi/d\tau$ change de signe, les segments B′C′ et D′A′ sont alors décrits avec la constante de temps initiale.

Pour sup$|\Phi| > |\Phi_0$, supposons encore les condensateurs initialement déchargés; le même processus se passe jusqu'en B (ou E) où la différence

de potentiel $|V_p - V_N|$ (*fig.* 1) atteint la tension E_1 de polarisation du second pont. On impose alors entre F et Φ la relation

$$F - \Phi = \pm E_1$$

et au point figuratif de se trouver, soit sur BC, soit sur EF suivant le signe de Φ. Cette relation restera valable jusqu'en D ou A (*fig.* 2). Les courbes de la figure 3 ont été obtenues sur un calculateur Djinn avec les coefficients « machine » suivants :

$$b = 0{,}05; \qquad K = 1; \qquad \Phi_0 = 0{,}13,$$

le rapport des pentes des droites DC et AB étant pris égal à 7. On y trouve les deux types de courbes de résonance qu'on peut obtenir suivant l'amplitude de l'excitation.

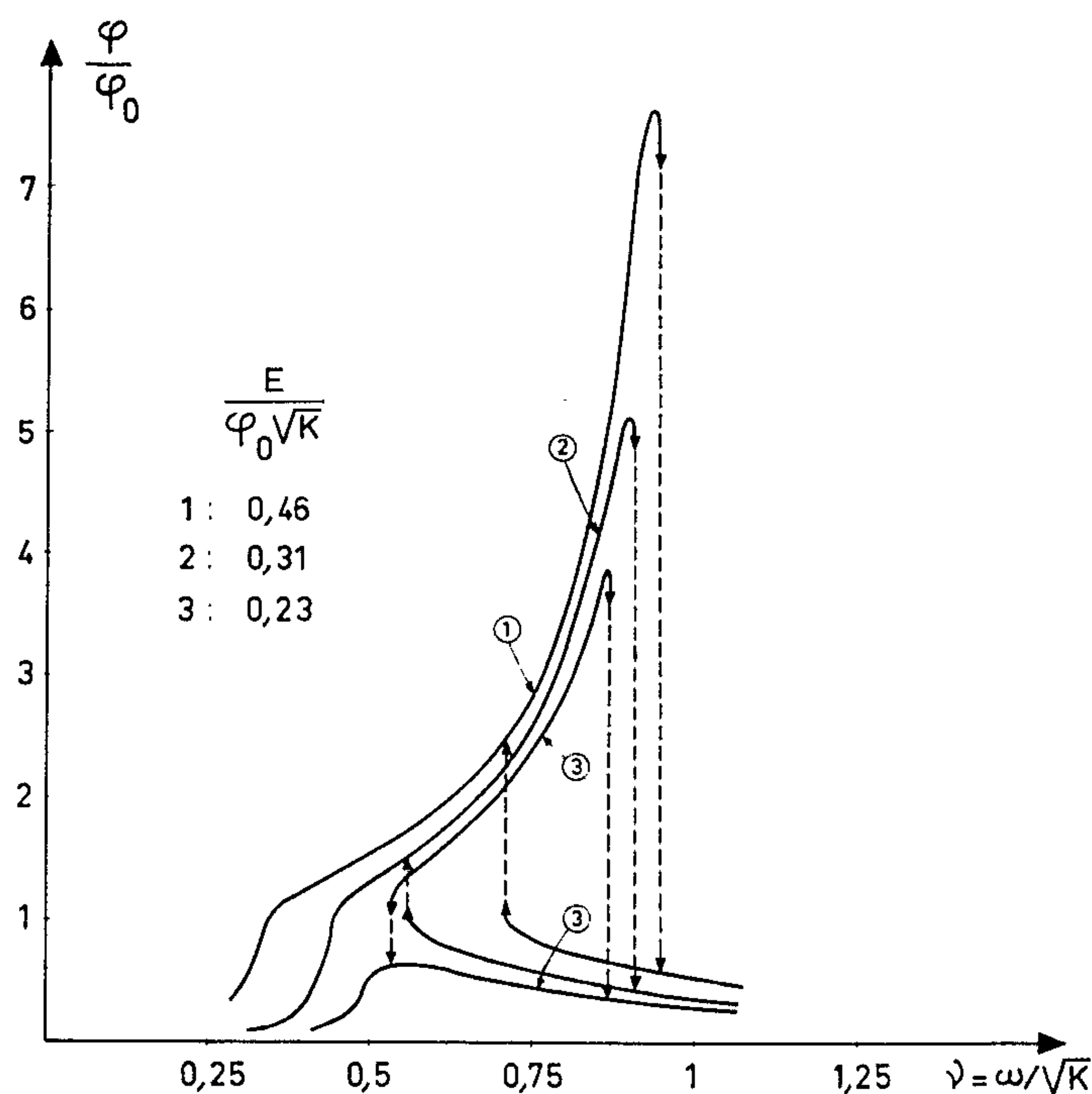


Fig. 3.

Les courbes 1 et 2 ont l'allure classique non linéaire avec deux sauts d'amplitude de sens opposés.

La courbe 3 est fractionnée en deux parties :

— une résonance fortement amortie;

— un tronçon présentant deux sauts d'amplitude de même sens.

Ces courbes sont en excellent accord avec celles obtenues précédemment à l'aide d'un matériau ferromagnétique à cycle d'hystérésis non négligeable [1].

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) R. Bouc, *Influence du cycle d'hystérésis sur la résonance non linéaire d'un circuit série* (*Colloque C. N. R. S., Les vibrations forcées dans les systèmes non linéaires*, septembre 1964).

(2) C. Maizières, F. Lhote et G. Manesse, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4378.

(3) T. K. Caughey, *J. appl. Mech.*, 1960, p. 640).

(*Laboratoire de Dynamique théorique,*
Centre de Recherches physiques,
Marseille, Bouches-du-Rhône.)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques d'un acier inoxydable austénitique* (25-20) *entre* 0,05 *et* 77°K. Note (*) de MM. **Gilbert Bon Mardion**, **Geert De Vriès**, **Robert Tournier** et **Roger Voyer**, transmise par M. Louis Néel.

On montre qu'un acier inoxydable présente en même temps que des propriétés superparamagnétiques des phénomènes d'ordre magnétique aux basses températures. Par diffraction neutronique on peut évaluer à 0,5 μ_B la limite supérieure de tout moment ordonné.

De récentes études sur le comportement magnétique des aciers inoxydables ont abouti à des conclusions contradictoires. Kondorsky et Sedov ([1]) par étude de la susceptibilité et Meiklejohn ([2]) par étude de la rémanente ont trouvé un point de Néel vers 40°K tandis que Nathans et Pickart ([3]) par diffraction neutronique n'ont observé aucune transition antiferromagnétique.

On a étudié le comportement magnétique d'un acier inoxydable 25-20 (dont la composition exacte est donnée ci-dessous) entre 0,05 et 77°K. L'acier a été recuit à 1150°C et trempé à l'eau. On a vérifié par diffraction

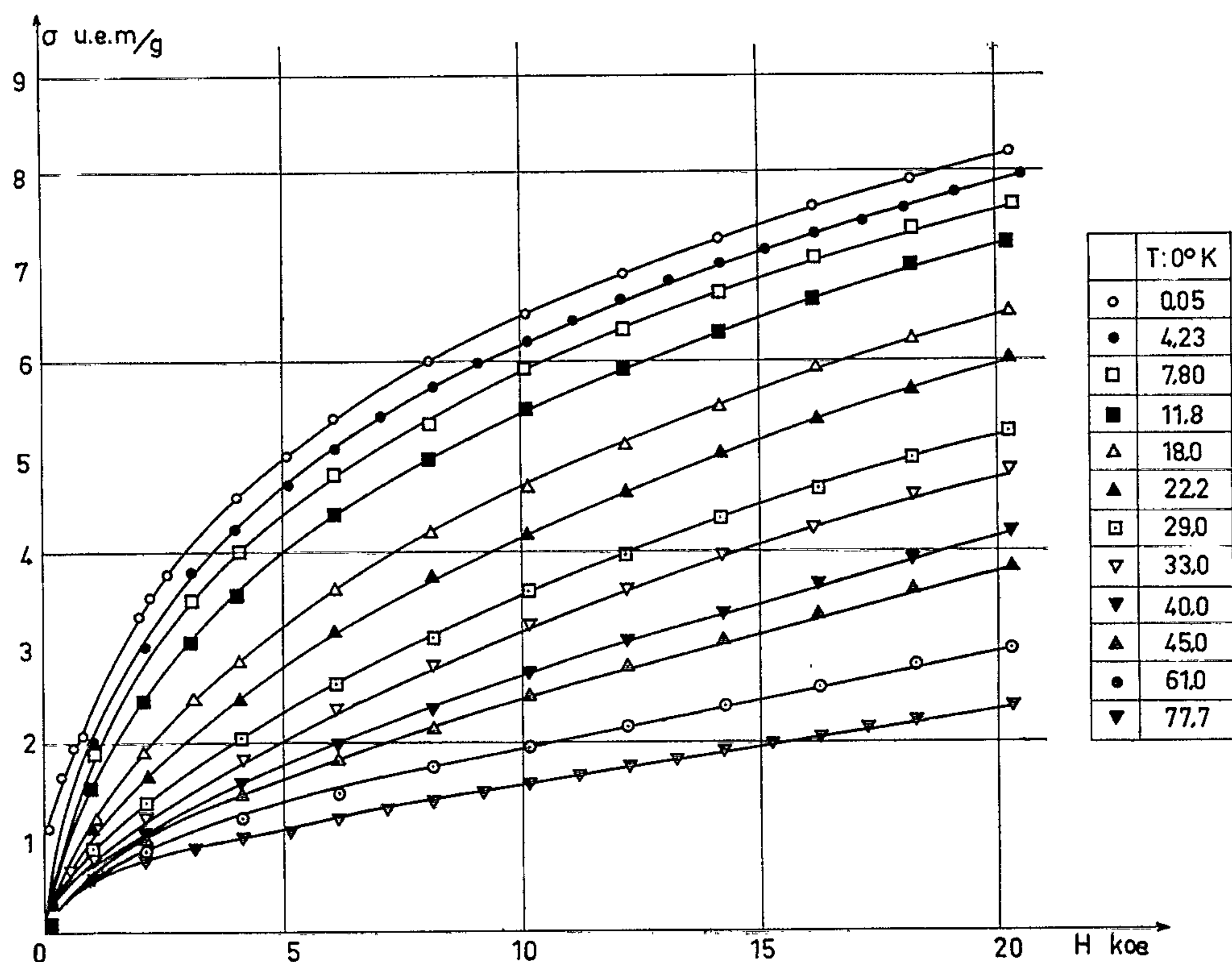


Fig. 1.

des rayons X et diffraction électronique que l'acier avait une maille c. f. c. bien cristallisée avec $a = 3{,}59$ Å.

Cr.	Ni.	Si.	Mn.	Mo.	Cu.	C.	P.	N.
25,15	18,65	1,85	1,35	0,23	0,09	0,175	0,023	0,12

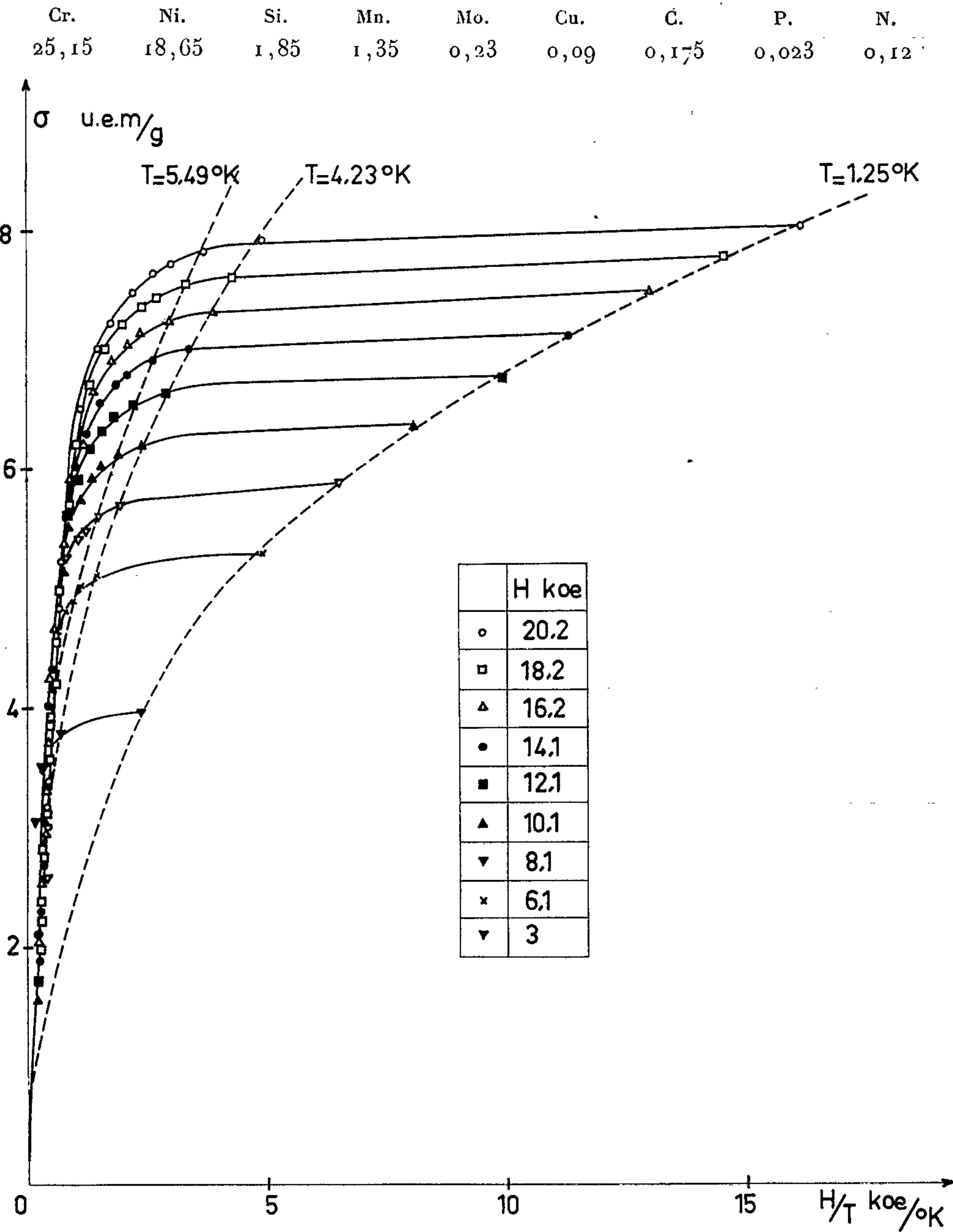


Fig. 2.

La variation de l'aimantation σ en fonction du champ H est représentée sur la figure 1 à différentes températures. L'allure générale de la courbe d'aimantation est analogue à celle de tous les alliages que nous avons étudiés antérieurement ([4]). Elle est caractérisée par l'existence, d'une part, d'une aimantation réversible de type antiferromagnétique indé-

pendante de la température et impossible à saturer même dans 20 kOe à 0,05°K et d'autre part par l'existence d'une deuxième fraction dont l'origine reste à définir dans chaque alliage.

Pour mieux déterminer les propriétés de cette deuxième fraction, nous avons reporté sur la figure 2, σ en fonction de H/T. On voit dans cette représentation que, tout au moins aux températures supérieures à 4°K

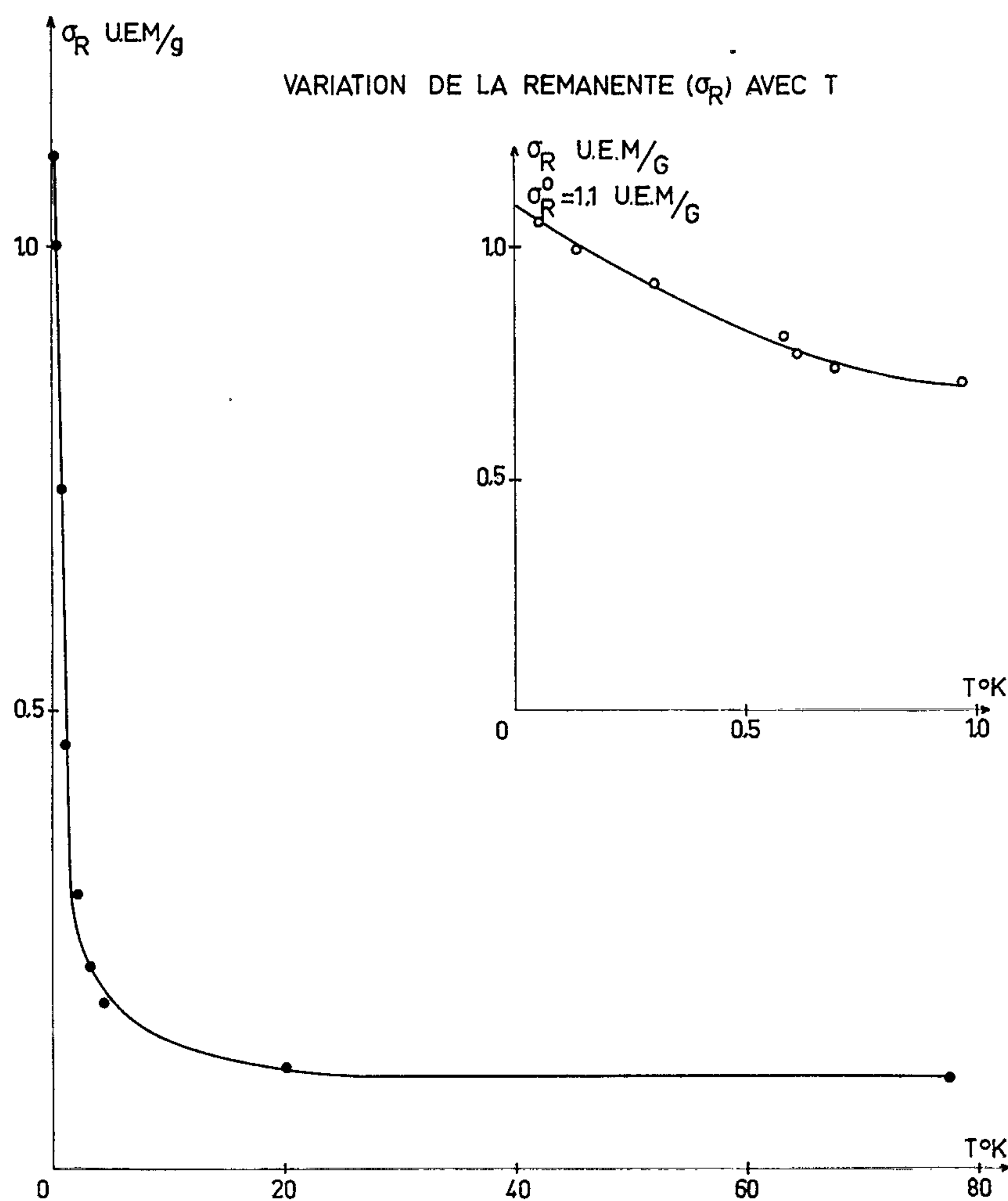


Fig. 3. — Variation de la rémanente (σ_R) avec T.

et dans des champs inférieurs à quelques kiloœrsteds, les courbes H/T sont superposées. Tout se passe comme si l'alliage était dans ces conditions paramagnétique ou superparamagnétique. Nous optons pour la deuxième hypothèse en raison de l'existence d'une légère rémanente à toutes les températures, croissant vers 0°K, et d'effets de saturation sur les courbes d'aimantation même à des températures relativement élevées. L'aimantation rémanente σ_r est reportée, figure 3, en fonction de la température et l'on remarque que, au zéro absolu, elle tend vers

1,1 u. é. m./g. En admettant qu'elle corresponde à des moments superparamagnétiques bloqués et que $\sigma_{\infty} = 2\sigma_r$ relation généralement observée pour des précipitations dans des corps isotropes, on trouve que la fraction obéissant à une loi de Curie est caractérisée par $\sigma_{\infty} = 2{,}2$ u. é. m./g. La constante de Curie $NM^2/3k$ relevée figure 2, conduit à $M = 145\ \mu_B$ pour $NM = 2{,}2$ u. é. m./g, quantité bien supérieure aux moments des atomes de fer, de nickel ou de chrome.

Dans des champs supérieurs à 10 kOe, on observe une susceptibilité différentielle constante au-dessous de 40°K puis décroissante au-dessus de cette température. En extrapolant la partie linéaire de la courbe à 0,05°K par exemple, on peut définir une certaine saturation de l'ordre de 5 u. é. m./g qui se superpose à l'aimantation « antiferromagnétique ». Cette saturation est d'autant plus faible que la température croît. Sa valeur est nettement supérieure à la valeur $2\sigma_r = 2{,}2$ u. é. m./g.

Il n'est pas possible d'attribuer la totalité de la saturation observée à des phénomènes superparamagnétiques ordinaires. Il existe des moments dans l'alliage qui, bien que bloqués aux basses températures, ne contribuent pas à l'aimantation rémanente. Ils s'alignent plus ou moins facilement dans un champ magnétique car il y a toute une gamme de champs moléculaires [5] auxquels sont soumis les moments de différentes grandeurs. En particulier les moments les plus grands résultant de groupes d'atomes sont certainement soumis à des champs moléculaires faibles ou nuls, ont des propriétés superparamagnétiques à hautes températures et contribuent à l'aimantation rémanente aux basses températures. Quant aux moments plus petits ils s'alignent progressivement dans un champ magnétique selon leur grandeur et le champ moléculaire auquel ils sont soumis. D'ailleurs une étude préliminaire par diffraction neutronique à 4,2°K n'a pu déceler aucune structure d'ordre magnétique mais a permis d'évaluer à 0,5 μ_B la limite supérieure de tout moment ordonné. Le moment magnétique mesuré dans 20 kOe ne correspond qu'à 0,09 μ_B par atome. Une étude détaillée de cet alliage par diffraction neutronique est actuellement en cours.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) E. I. Kondorsky et V. L. Sedov, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 3315.
(2) W. H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2745.
(3) R. Nathans et S. J. Pickart, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 183.
(4) R. Tournier et L. Weil, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 522.
(5) W. Marshall, *Phys. Rev.*, 113, 1960, p. 1519.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*,
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

OPTIQUE. — *Séparation des ordres d'interférence dans l'ultraviolet extrême au moyen d'un spectrographe double à réseaux.* Note (*) de M. **Pierre Jaeglé**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectrographe à deux réseaux concaves en incidence rasante, construit au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences à Orsay, permet, dans un domaine de longueur d'onde d'étendue variable selon les conditions de travail, de séparer complètement les ordres d'interférence, y compris les ordres supérieurs. Les conditions qui doivent être réalisées pour parvenir à ce résultat sont établies par le calcul. Le spectre de l'atome ionisé du niobium, enregistré en premier et deuxième ordres dans un domaine de longueur d'onde voisin de 260 Å, est donné comme exemple de résultat expérimental.

Nous avons donné récemment un premier exemple du fonctionnement d'un spectrographe double à réseaux dans l'ultraviolet extrême (1). Nous allons montrer comment cet instrument contribue à la solution du problème de la séparation des ordres d'interférence. La séparation du premier ordre, au moyen d'un réflecteur filtrant les courtes longueurs d'onde, a fait l'objet des travaux de divers auteurs [(2), (3), (4)]. Avec le spectrographe double que nous avons réalisé, il est possible d'isoler non seulement le premier ordre, mais aussi les ordres plus élevés.

Rappelons brièvement le principe de cet appareil dont nous avons donné le schéma dans une Note précédente (1) : le réseau R_1 reçoit le rayonnement issu de la fente F sous l'angle d'attaque φ, choisi de manière à ce qu'on puisse obtenir un spectre en ordres d'interférence N, négatifs, dans la région étudiée; ce spectre primaire est réfléchi par un miroir M, de même rayon de courbure que les réseaux, tangent au cercle de Rowland; le réseau R_2, symétrique de R_1 par rapport au miroir, donne le spectre final, focalisé sur le cercle de Rowland, en ordres positifs N_1. Les angles φ, φ', φ_1, φ'_1, sont liés entre eux par les relations

$$(1)\quad \begin{cases} \cos\varphi + \cos\varphi' = \dfrac{N\lambda}{a}; & \cos\varphi > 0; \quad \cos\varphi' < 0; \quad N < 0; \\ \cos\varphi_1 + \cos\varphi'_1 = \dfrac{N_1\lambda}{a_1}; & \cos\varphi_1 > 0; \quad \cos\varphi'_1 < 0; \quad N_1 > 0; \quad \varphi_1 = \pi - \varphi'; \end{cases}$$

où λ est la longueur d'onde, a et a_1 sont les pas respectifs du premier et du deuxième réseau.

Sprague, Tomboulian et Bedo (5) ont établi une relation entre l'angle d'attaque et la longueur d'onde critique du réseau. Il résulte de ce travail qu'un rayonnement de longueur d'onde λ peut être diffracté en ordre N si

$$\cos\varphi \geqq 1 + \frac{N}{a}\lambda - \delta'\lambda^2,$$

où δ' a une valeur voisine de $2,7.10^{-6}$ Å^{-2}. Posons

$$A = 1 + \frac{N_1}{a_1}\lambda - \delta'\lambda^2; \qquad B = 1 + \frac{N_1}{a_1}\frac{\lambda}{|N|} - \delta'\left(\frac{\lambda}{|N|}\right)^2,$$

on a alors

$$B - A = \lambda\left(1 - \frac{1}{|N|}\right)\left[\left(1 + \frac{1}{|N|}\right)\delta'\lambda - \frac{N_1}{a_1}\right]$$

et l'on voit facilement que

$$(2) \qquad B - A > 0 \quad \text{si} \quad \lambda > \frac{N_1}{a_1 \delta'} \frac{1}{1 + \frac{1}{|N|}}.$$

Pour toute longueur d'onde supérieure à la limite ainsi définie, on peut, par conséquent, choisir l'angle d'attaque φ_1 sur le deuxième réseau, de manière à réaliser la condition

$$(3) \qquad A < \cos\varphi_1 < B,$$

pour laquelle ce réseau diffracte les longueurs d'onde comprises entre λ et $\lambda/(|N| - 1)$, superposées dans le spectre primaire, et absorbe les longueurs d'onde plus courtes, y figurant éventuellement en ordres supérieurs ou égal à N.

Fig. 1.

Prenons $|N| = 2$; pour toute longueur d'onde supérieure, d'après la condition (2), à $(2/3)(N_1/a_1\delta')$, on peut attribuer à l'angle φ_1 une valeur telle que le réseau diffracte sélectivement le rayonnement figurant en premier ordre dans le spectre primaire, en éliminant le rayonnement de plus courte longueur d'onde éventuellement superposé au premier ordre dans ce spectre. Un calcul plus détaillé montrerait que la condition (3) peut être satisfaite simultanément pour les angles compris entre $\varphi_1 + \Delta\varphi_1$ et $\varphi_1 - \Delta\varphi_1$; le filtrage s'opère alors dans un domaine spectral compris entre $\lambda + \Delta\lambda$ et $\lambda - \Delta\lambda$. Les conditions que nous avons écrites sont établies

dans le cas d'un réseau parfait; dans la pratique, la longueur d'onde critique est mesurée expérimentalement.

La condition (3) étant satisfaite, il est possible de séparer complètement les ordres successifs dans le spectre final. Soit, en, effet $\Phi'_1 = \varphi'_1 + \Delta\varphi'_1$ l'angle de diffraction du rayonnement de longueur d'onde $\lambda + \Delta\lambda$. Des relations (1) on peut déduire que

$$\cos\Phi'_1 = -\cos\varphi + \left(\frac{N_1}{a_1} + \frac{N}{a}\right)\lambda + \left(\frac{N_1}{a_1} - \frac{N}{a}\right)\Delta\lambda. \tag{4}$$

La figure 1 montre que les ordres N_1 et $N_1 + 1$ du spectre compris entre $\lambda - \Delta\lambda$ et $\lambda + \Delta\lambda$ sont séparés si les angles de diffraction satisfont à

$$(\cos\Phi'_1)_{N_1+1,\lambda-\Delta\lambda} \geqq (\cos\Phi'_1)_{N_1,\lambda+\Delta\lambda}.$$

En tenant compte de (4) il faut donc

$$\Delta\lambda \leqq \frac{a\lambda}{(2N_1+1)a - 2Na_1}.$$

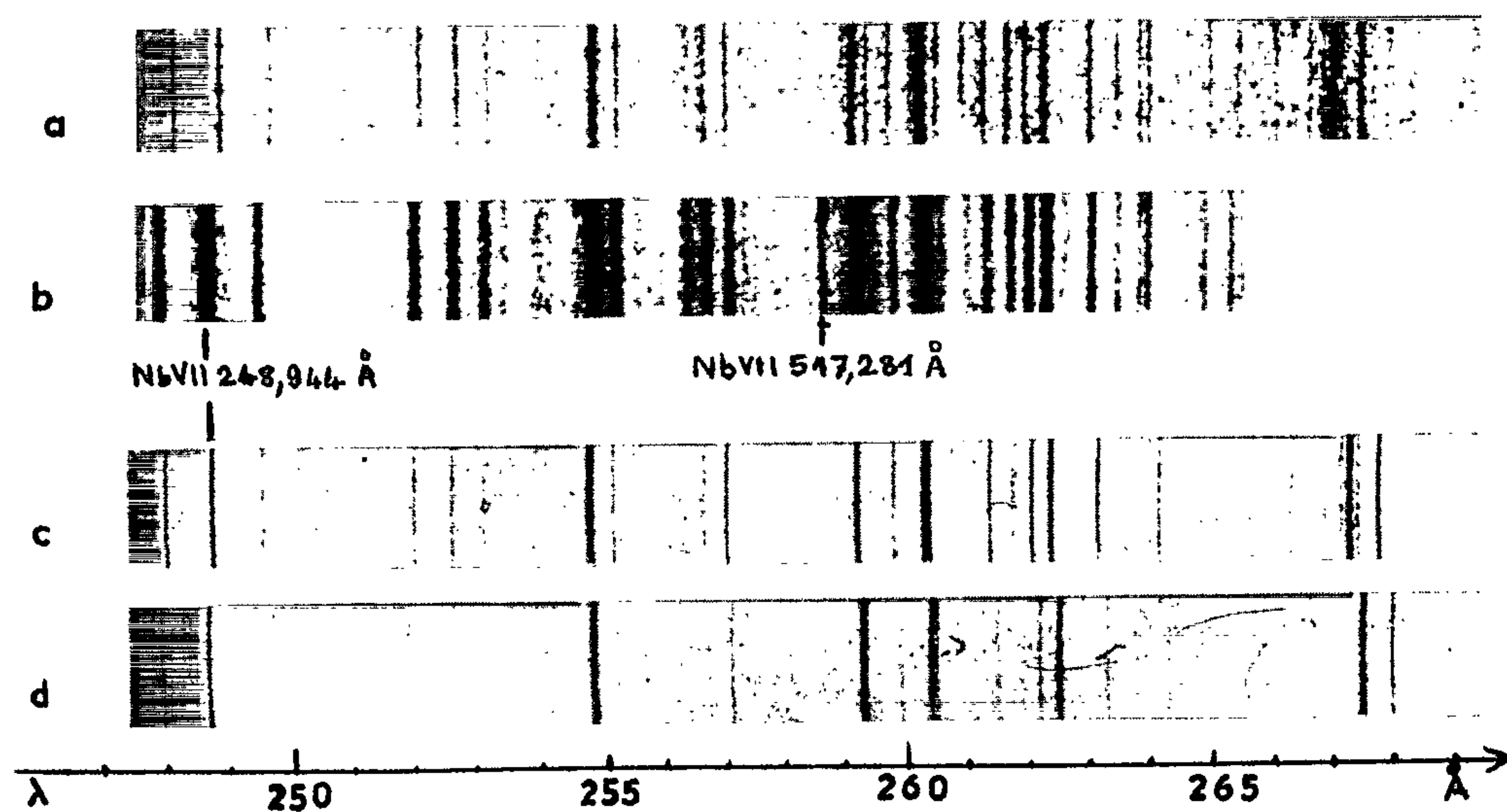


Fig. 2.

L'angle φ_1 étant choisi comme nous l'avons vu, de manière à éliminer tous les ordres du spectre primaire sauf le premier, nous avons $N = -1$ et la condition précédente devient

$$\Delta\lambda \leqq \frac{a\lambda}{(2N_1+1)a + 2a_1}.$$

Avec des réseaux de 576 et 1152 traits/mm, le réseau le moins dispersif étant placé en tête, les deux premiers ordres sont séparés dans l'intervalle $2\,\Delta\lambda \leqq \lambda/2$, le deuxième et le troisième dans l'intervalle $2\Delta\lambda \leqq \lambda/3$, etc.

Le spectrographe double permet donc la séparation complète des ordres d'interférence.

Des exemples de spectres enregistrés dans les conditions que nous venons de définir, dans un domaine spectral voisin de 260 Å, sont donnés dans la figure 2. La source de rayonnement est une chambre d'étincelles munie d'électrodes de niobium. Le détecteur est le film Kodak SC 5, très sensible dans l'ultraviolet extrême.

Le cliché *a* est obtenu en premier ordre avec le réseau de 576 traits/mm seul, en adoptant un angle d'attaque de 12° qui permet d'éliminer les courtes longueurs d'onde. Le cliché *b* montre le spectre du deuxième ordre obtenu avec le même réseau et un angle d'attaque de 10°; l'élargissement des raies de ce cliché résulte de l'emploi d'une ouverture du faisceau supérieure à l'ouverture optimale. Ce spectre est superposé à un spectre de premier ordre représenté principalement par une raie de Nb VII, située à 517,28 Å et attribuée par Charles (6) à la transition $4s^2\,4p^5\ {}^2P^0_{1/2} - 4s\,4p^6\ {}^2S_{1/2}$.

Les clichés *c* et *d* représentent respectivement les spectres de premier et de deuxième ordre obtenus avec le spectrographe double. La comparaison des clichés *a* et *c* montre que les mêmes raies figurent dans les deux enregistrements avec, naturellement, une résolution meilleure dans le cas du spectrographe double. Sur le cliché *d* on constate la disparition, attendue, de la raie à 517,28 Å qui se superposait au deuxième ordre dans le cliché *b* et, en outre, un gain notable de résolution par rapport au spectre de premier ordre du cliché *c*. Ces clichés correspondent à de petites parties des spectres originaux, agrandies pour faciliter la comparaison des détails.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) P. JAEGLÉ, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 533.
(2) N. ASTOIN, B. VODAR et D. ROMAN, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 491.
(3) A. P. LUKIRSKY, *Isv. Akad. Naouk.*, Ser. Phys., 25, 1961, p. 913.
(4) M. MONTEL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2335.
(5) G. SPRAGUE, D. H. TOMBOULIAN et D. E. BEDO, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 756.
(6) G. W. CHARLES, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 120.

(*Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE. — *Sur l'utilisation de polariseurs à pile de glaces dans l'ultraviolet lointain. Application à la mesure de la biréfringence du quartz dans la région de Schumann.* Note (*) de MM. **John Schellman**, **Venkataraman Chandrasekharan** et **Henri Damany**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les propriétés d'un polariseur à pile de glaces en fluorine sont analysées théoriquement et vérifiées expérimentalement dans la région de Schumann. L'emploi de deux polariseurs de ce type a permis de mesurer la biréfringence du quartz entre 1 500 et 2 000 Å.

Étant donné l'impossibilité d'utiliser les polariseurs habituels dans l'ultraviolet lointain en raison de leur manque de transparence, nous avons tenté de construire, pour la région de Schumann, des polariseurs par transmission composés de piles de lames de fluorine. Les principes d'un tel polariseur sont bien connus et ils sont très employés dans l'infrarouge [(1), (2)] : si la disposition des lames est telle que les rayons subissant des réflexions multiples soient rejetés en dehors du champ, le degré de polarisation P et la perte d'intensité L_p de la composante favorisée sont donnés par

$$P = \frac{1 - \cos^{4m}(\theta_i - \theta_r)}{1 + \cos^{4m}(\theta_i - \theta_r)}, \qquad L_p = 1 - T_p = 1 - \left(1 - \frac{\mathrm{tg}^2(\theta_i - \theta_r)}{\mathrm{tg}^2(\theta_i + \theta_r)}\right)^{2m}$$

où θ_i est l'angle d'incidence, θ_r l'angle de réfraction et m le nombre de lames. L_p est nul à l'angle de Brewster et, lorsque l'angle d'incidence augmente, L_p et P augmentent simultanément comme le montre la figure 1. Ces courbes correspondent à la longueur d'onde 1770 Å où l'indice de la fluorine est $n = 1,5223$ (3); à l'incidence brewstérienne (56°42′) P n'est que de 0,58 pour un polariseur à quatre lames et de 0,86 pour un polariseur à huit lames. Aussi avons-nous cherché à obtenir des valeurs plus élevées de P en prenant un angle d'incidence plus grand, mais L_p augmente de ce fait; un angle de 65° nous a semblé concilier une polarisation élevée avec des pertes L_p acceptables, car il assure avec huit lames une polarisation théorique supérieure à 0,97 pour $\lambda < 1800$ Å, alors que la perte par réflexion L_p reste en principe inférieure à 0,20 dans toute la région s'étendant de 2 500 à 1 300 Å.

Le polariseur réalisé comportait deux empilements symétriques de lames rectangulaires (15×40 mm), destinés à produire un faisceau non dévié d'ouverture effective 10 mm; les lames sont en forme de coin (angle de quelques minutes) et disposées en éventail (2), afin d'éliminer les faisceaux qui ont subi des réflexions multiples et qui, polarisés orthogonalement par rapport au faisceau principal, réduiraient le degré de polarisation P; il importe de les rejeter par des diaphragmes et c'est de la bonne conception de ces diaphragmes que dépend l'efficacité du polariseur.

Nous avons évalué le degré de polarisation P en mesurant les intensités à la sortie de deux polariseurs identiques placés en série successivement en positions parallèle et croisée; P se déduit de la formule

$$C = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{1 + P^2}{1 - P^2}.$$

Ainsi, avec deux polariseurs constitués chacun de quatre lames, la mesure donne $P = 0,74$ à $\lambda = 1770$ Å; ceci équivaut à $P = 0,96$ pour un polariseur à huit lames. Les propriétés de polarisation sont donc conformes aux prévisions théoriques.

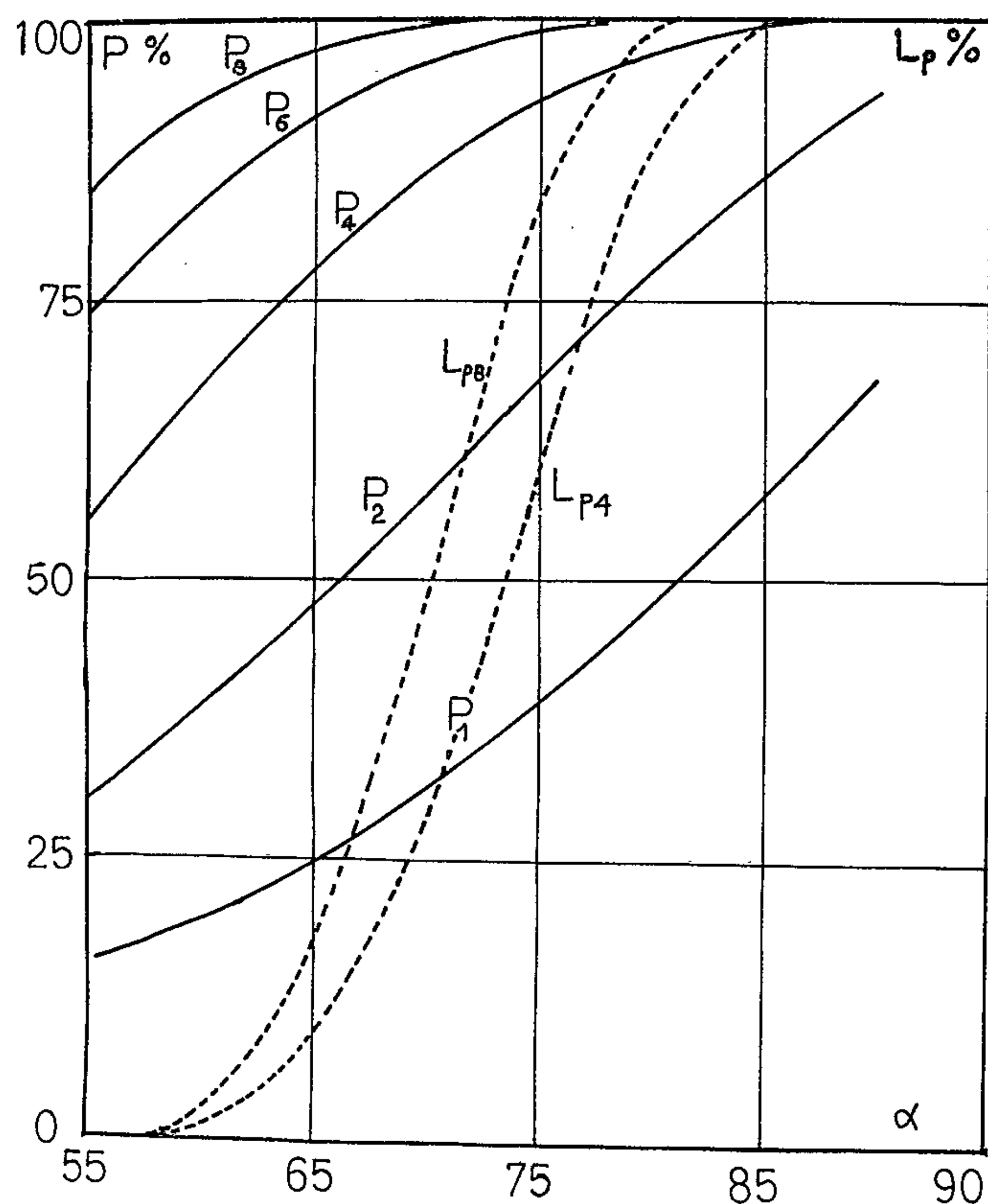


Fig. 1.

Par contre les propriétés de transmission sont moins favorables : la figure 2 montre la transmission totale mesurée en lumière incidente non polarisée, respectivement pour un polariseur à quatre lames (T_4) et un polariseur à huit lames (T_8); nous avons représenté, sur la même figure, les courbes théoriques $T_{th\,4}$ et $T_{th\,8}$ qui tiennent compte des seules pertes par réflexion. La transmission réelle, déjà nettement plus faible à 2 500 Å que la transmission théorique, décroît très fortement de 2 200 à 1 500 Å. La perte d'intensité constatée est due partiellement à l'absorption intrinsèque de la fluorine — la longueur de cristal effectivement traversée

atteint 1 cm environ avec huit lames — mais surtout à des pertes autres que par réflexion sur les surfaces [absorption par des impuretés résultant du polissage, diffusion par les défauts géométriques dont le rôle augmente quand la longueur d'onde diminue ([4])]. Nous avons dû, en conséquence, dans tous les cas où nous utilisions deux polariseurs en série, limiter à quatre le nombre des lames, afin de conserver un niveau de signal assez élevé.

Nous avons utilisé deux polariseurs pour étudier la biréfringence du quartz synthétique dans la région de Schumann sur un monochromateur à incidence normale. La source est une lampe à hydrogène avec fenêtre

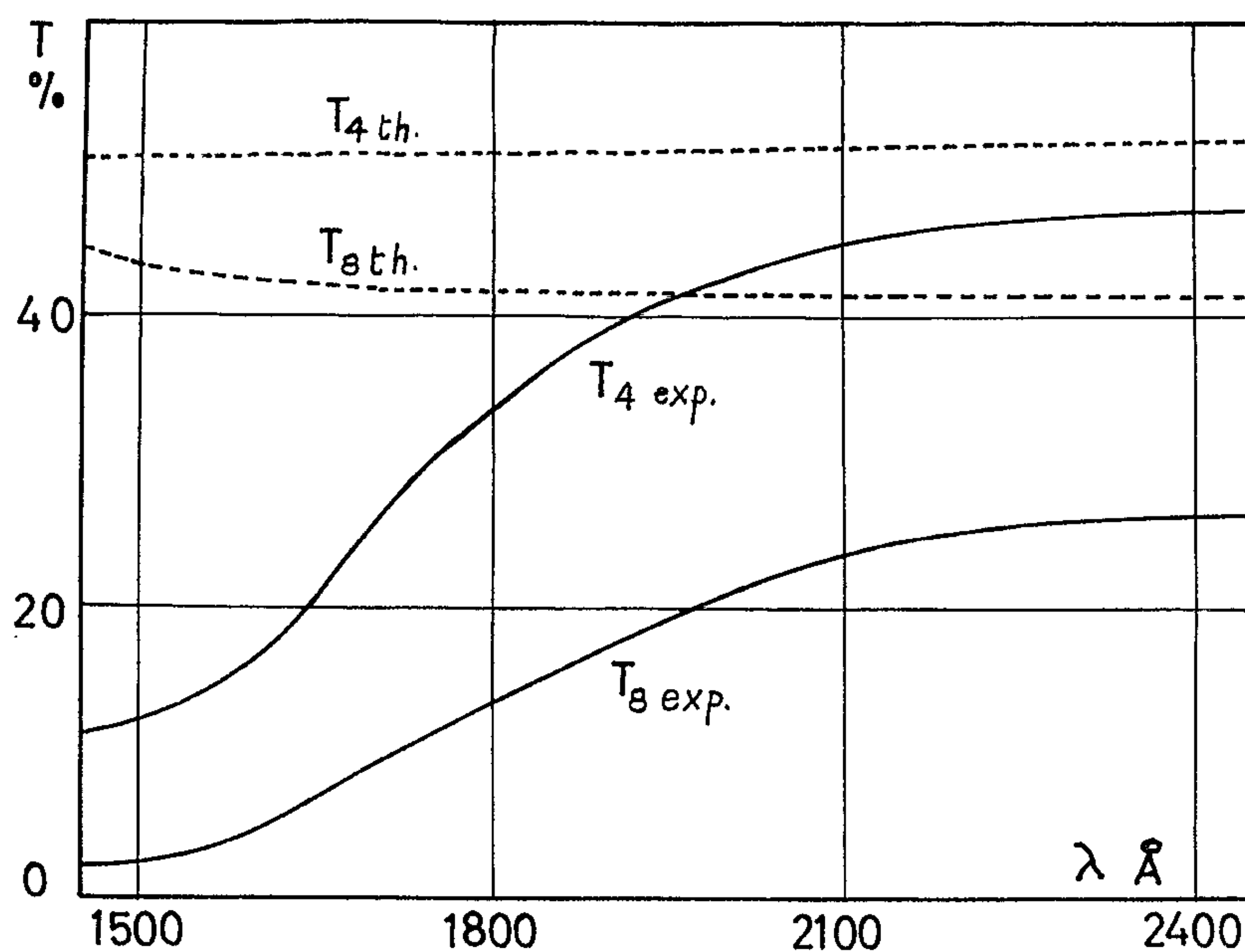


Fig. 2.

de fluorure de lithium. A la sortie du monochromateur, le faisceau, rendu parallèle au moyen d'une lentille, traverse successivement un polariseur, une lame de quartz taillée parallèlement à l'axe optique et orientée à 45° du polariseur et enfin un second polariseur servant d'analyseur. On obtient ainsi, pour les positions parallèle et croisée du polariseur et de l'analyseur, des spectres cannelés classiques dont les maximums et les minimums sont donnés par la formule

$$(n_e - n_o)\frac{t}{\lambda} = \mathrm{N} \quad \text{ou} \quad \mathrm{N} + \frac{1}{2}.$$

N étant un nombre entier, n_o et n_e les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire, t l'épaisseur effective de la lame de quartz. La connaissance de t et la mesure des longueurs d'onde des maximums doit, pour qu'on puisse en déduire la biréfringence, s'accompagner de la détermination

sans ambiguïté des nombres N. On utilise à cet effet les résultats connus sur la biréfringence du quartz dans le visible et le proche ultraviolet.

La figure 3 représente la biréfringence mesurée pour un échantillon de quartz constitué par deux lames de quartz (épaisseur totale 6,7 mm) à axes croisés : l'épaisseur effective, différence des épaisseurs réelles, est de 0,169 $\pm$ 0,001 mm. L'erreur sur la mesure de λ atteint environ 1 Å et,

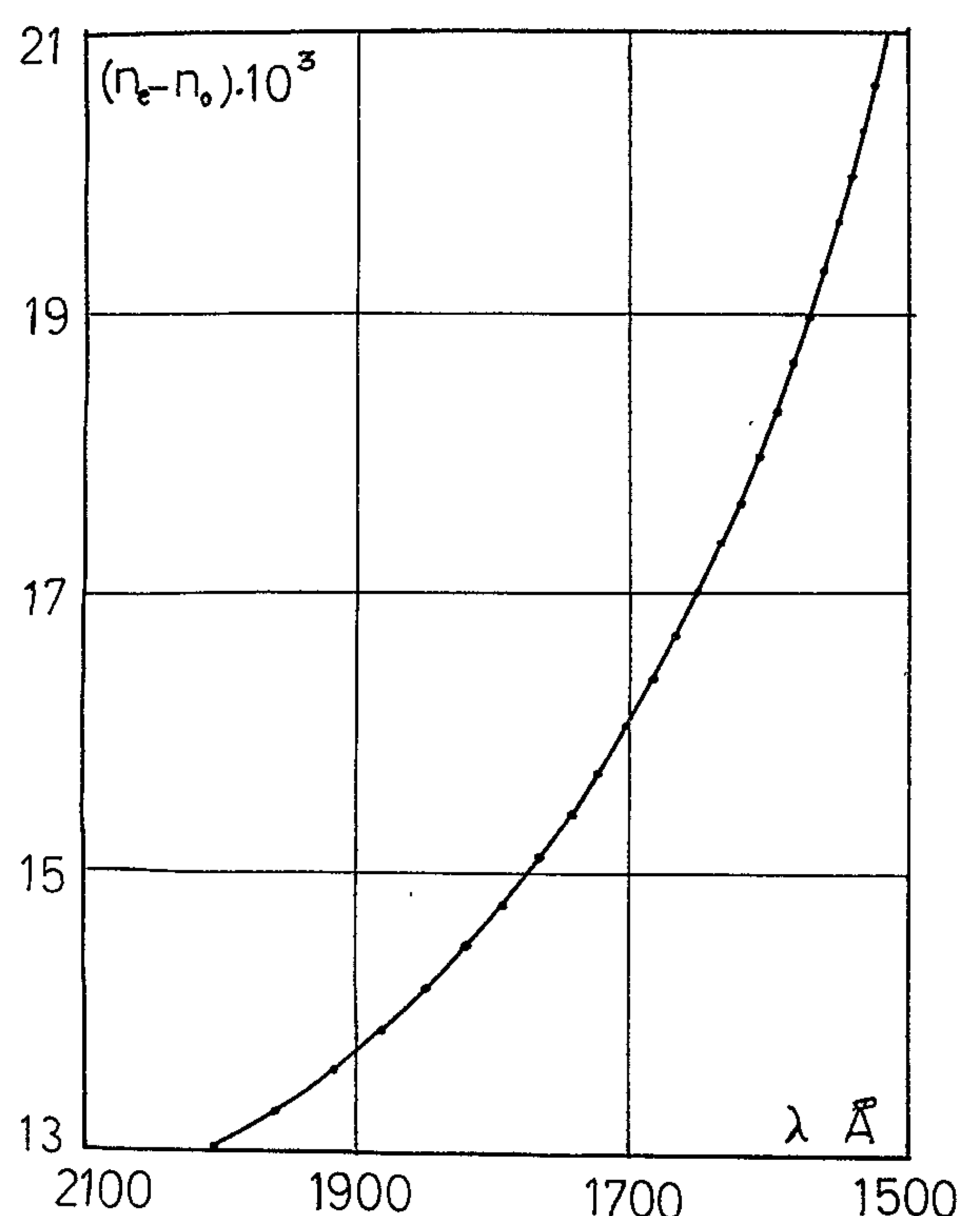


Fig. 3.

compte tenu de l'erreur sur l'épaisseur qui est plus grande en valeur relative, la précision reste de l'ordre de 0,5 %. Nous avons comparé les valeurs que nous obtenons avec les résultats de Servant ([5]) pour le quartz naturel et constaté que l'accord est excellent si l'on prend comme épaisseur effective $t = 0{,}170$ mm.

Notons enfin que la recherche d'un dichroïsme linéaire sur des échantillons de quartz très minces (0,05 mm) n'a donné aucun effet observable jusqu'à 1 500 Å.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

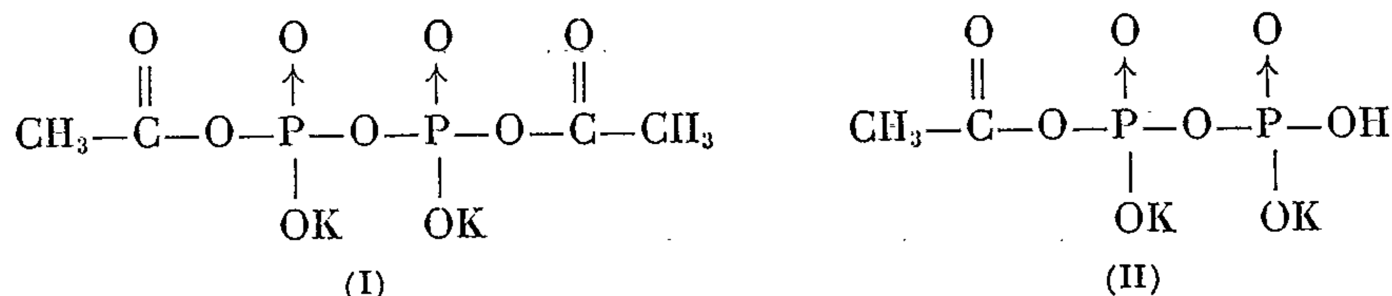
([1]) W. A. Shurcliff, *Polarized Light*, Harward Univ. Press, 1962.
([2]) R. T. Bird et W. A. Shurcliff, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 235.
([3]) R. Tousey, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 1057.
([4]) W. H. Powell, *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 154.
([5]) R. Servant, *Ann. Phys.*, 12, 1939, p. 424.

(*Laboratoire des Hautes pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectroscopie infrarouge d'un nouveau diphosphate acétylé de potassium.* Note (*) de M. **André Boullé**, Mme **Claudine Dorémieux-Morin**, MM. **Jean-Michel Verdier** et **Jean Lecomte**, Membre de l'Académie.

L'interprétation des spectres infrarouges du diphosphate acétylé de potassium décrit précédemment, confirme que l'on est bien en présence d'un diphosphate et que l'on peut effectivement envisager, pour expliquer le comportement de ce composé en solution aqueuse, l'existence de deux types de molécules dans lesquelles des groupements CH_3COO sont fixés sur les groupements P_2O_7 par des ponts P—O—C.

Dans une Note précédente (¹) nous avons décrit un nouveau composé, obtenu par action de l'anhydride acétique sur l'orthophosphate dipotassique K_2HPO_4; il s'agit d'un acétylphosphate, dont la formule brute s'écrit $K_2H_{0,33}(CH_3CO)_{1,66}P_2O_7$. D'après les déterminations potentiométriques et cryométriques, confirmées par les indications fournies avec la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (résonance du noyau ^{31}P), le comportement du composé en solution aqueuse conduit à envisager l'existence (en solution) de deux types de molécules, dans un rapport 2/1 :



Cette représentation suppose que les groupements acétyle sont fixés sur le groupement P_2O_7, de la manière la plus simple qu'on puisse envisager, c'est-à-dire par ponts P—O—C; celle-ci sera confirmée par les résultats exposés dans la présente Note.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouges du diphosphate acétylé sous forme de poudre sèche ou mouillée de nujol à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer à double faisceau (prismes de F_2Ca, ClNa et CsBr). L'identification des bandes, en effectuant, selon la méthode habituelle, la décomposition virtuelle des anions considérés en groupes vibrants plus simples, requiert quelques précautions. En particulier, il paraît légitime d'envisager, dans les ponts P—O—C, l'inégalité des forces de liaison entre P—O et O—C, la force relative à P—O étant nettement supérieure à celle qui est relative à O—C. Cette éventualité est d'autant plus vraisemblable qu'il existe une certaine latitude dans la répartition des forces de liaison sur l'atome de carbone, par suite de la présence d'un atome d'oxygène doublement lié à cet atome de carbone.

En conséquence, l'interprétation des spectres peut être essayée en considérant séparément, dans un premier temps, les groupements P_2O_7

et CH_3COO, bien que cette méthode ne soit pas rigoureuse. Le groupement P_2O_7 lui-même, supposé de symétrie C_{2v}, sera décomposé, de la manière classique [(2), (3)], en un groupe P—O—P et deux groupes PO_3. Nous considérerons ultérieurement les vibrations du groupement oxhydrile fixé sur l'un des groupements P_2O_7 dans la structure (II).

La répartition, entre ces différents groupements, des bandes observées dans le spectre sera tentée en rappelant que, si deux groupements identiques existent dans une même molécule, ils peuvent vibrer une fois en phase et une fois en opposition de phase; il faut ainsi s'attendre au dédoublement de certaines bandes caractéristiques des groupements de CH_3COO [formule (I)] et de PO_3 [formules (I), (II)].

Groupement P_2O_7. — 1° *Groupes* PO_3. — *a. Vibrations de valence :*

— trois bandes de 1124 à 1091 cm^{-1} pour $\nu_{as}(PO_3)$ (la quatrième vibration, de la classe A_2, est inactive en infrarouge);

— deux bandes à 972 et 957 cm^{-1} pour $\nu_s(PO_3)$.

b. Vibrations de déformation :

— quatre bandes à 567, 543, 524 et 518 cm^{-1} pour $\delta_{as}(PO_3)$; en réalité, sur les quatre bandes caractéristiques de $\delta_{as}(PO_3)$, pour le groupement P_2O_7 de symétrie C_{2v}, l'une est inactive en infrarouge; la quatrième bande observée ici serait due à la présence des deux types de molécules (I) et (II);

— deux bandes à 490 et 465 cm^{-1} pour $\delta_s(PO_3)$.

2° *Groupe* P—O—P. — *a. Vibrations de valence :*

— une bande (assez forte) à 887 cm^{-1} pour ν_{as}(P—O—P);

— une seule bande d'un groupe de trois dans le domaine 775-735 cm^{-1} (que nous examinerons à nouveau ultérieurement) pour ν_s(P—O—P).

b. Vibration de déformation : une bande à 344 cm^{-1}; la bande correspondante pour $Na_4P_2O_7$ a été observée à 334 cm^{-1} par Bues et Gehrke (2) dans un spectre Raman.

Groupement CH_3COO. — L'attribution des bandes du groupement acétyle est possible, après l'étude de l'acétate de méthyle faite par l'un de nous (4) et par Thompson et coll. (5).

Nous observons successivement :

— une bande à 1723 cm^{-1} (correspondant à une absorption très forte) pour la vibration de valence bien connue ν (C=O). Cette bande est doublée par une faible à 1734 cm^{-1}, qui traduit probablement la présence d'un second groupement acétyle;

— deux bandes à 1230 et 1207 cm^{-1} attribuables, comme dans le cas des esters saturés, à tout le groupement acétyle, en tenant compte du fait que nous sommes en présence, non du groupement —C(=O)—O—C—

mais du groupement $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-P-$. Il n'est pas exclu que, dans ce domaine, se placent des harmoniques des fréquences voisines de 650 cm^{-1}.

De toutes manières, il est important de noter que les quatre bandes précédentes sont situées dans des domaines nettement différents de ceux des bandes correspondantes des sels d'acides carboxyliques, domaines voisins respectivement de 1600 cm^{-1} et de 1350-1400 cm^{-1} (vibrations de valence du groupement carboxyle ionisé);

— deux bandes à 1410 et 1380 cm^{-1}, moyenne et très faible, qui vraisemblablement représentent les vibrations δ (C—H) des groupes CH_3. La présence de deux groupements CH_3 (dans la molécule 1) et la disparition, comme axe de symétrie de la molécule, de l'axe de symétrie ternaire de CH_3, expliquent que la bande soit doublée. Quant à une bande caractéristique de ν (C—H), elle apparaît à 2 928 cm^{-1};

— deux bandes à 1046 et 1016 cm^{-1}, dont la présence peut s'interpréter par une rotation (rocking) des groupements CH_3; la bande étant doublée pour la même raison que ci-dessus. L'un de nous a montré ([4]), avec l'acétate de méthyle perdeutéré, que cette absorption se déplace effectivement sur les plus faibles nombres d'ondes dans le rapport qu'on peut attendre en passant de CH_3 à CD_3;

— dans le domaine 972-957 cm^{-1}, où se situent sûrement les vibrations $\nu_s(PO_3)$ peuvent se superposer des vibrations de la chaîne carbonée avec une absorption plus faible;

— deux bandes (par suite d'un dédoublement probable) à 643 et 622 cm^{-1} qui correspondraient à l'une des vibrations de déformation du groupement acétylé [*voir* leur déplacement en passant de CH_3 à CD_3 ([4])];

— une bande à 597 cm^{-1} serait attribuable à une autre vibration de déformation du groupement acétyle [*voir* ([4])]. Il n'y aurait pas de dédoublement dans ce cas; la bande 567 cm^{-1} étant difficilement interprétable de cette manière.

Groupement OH. — Il se décèle par une seule bande très nette à 1362 cm^{-1}, caractéristique de δ(OH). Dans notre étude ([3]) du diphosphate $Na_2H_2P_2O_7$ (variété α), nous avons trouvé, à 1390 et 1335 cm^{-1}, les fréquences de vibration δ(OH).

Pour compléter l'interprétation du spectre, nous supposons qu'on peut attribuer :

1° *au pont* P—O—C :

— deux des trois bandes énumérées dans le domaine 774-740 cm^{-1}. L'un de nous a montré, en effet, que la substitution dans une chaîne carbonée d'un atome de carbone par un atome plus lourd pouvait entraîner l'abaissement, au-dessous de 800 cm^{-1}, des fréquences de vibration de valence ν(C—C);

— une bande à 435 cm^{-1} qui correspondrait à une déformation plane δ(POC);

2° *à de l'eau adsorbée :* les bandes à 3 412 cm^{-1} (large et faible), 1606 (très faible), et 666 cm^{-1}; cette dernière bande peut correspondre à une rotation gênée de la molécule d'eau.

En résumé, l'interprétation du spectre infrarouge du diphosphate acétylé cristallisé (compte tenu des restrictions relatives à la répartition des bandes) se présente en bon accord avec les résultats obtenus par les autres méthodes. Elle confirme que l'on est en présence d'un composé qui dériverait du diphosphate acide de potassium par remplacement des atomes d'hydrogène par des groupements acétyle; la fixation de ces groupements entraînerait l'apparition d'une structure d'un type ester. L'existence de deux types de molécules, pour expliquer le comportement en solution aqueuse du nouveau composé, se trouve également justifiée.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J. M. Verdier, Mme Cl. Dorémieux-Morin et M. A. Boullé, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3773.

(2) M. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. allgem., Chem.* 288, 1956, p. 291-306.

(3) J. Lecomte, A. Boullé et Mme Cl. Dorémieux-Morin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2681.

(4) J. Lecomte et Mme M. Corval, *Mikrochimica Acta*, 1955, p. 25-28. [Ce travail précise l'interprétation des spectres d'esters, publiés dans la thèse de J. Lecomte (Paris, 1924), ou non publiés.]

(5) H. W. Thompson et P. Torkington, *J. Chem. Soc.* (London), 1945, p. 640-645.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e et Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Mesure du facteur de Landé du niveau $4\,^3P_1$ du zinc par la méthode de double résonance.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat** et **Hugues Murray**, présentée par M. Alfred Kastler.

Principe de la méthode. — Utilisant un dispositif expérimental déjà décrit [1], qui avait servi à mesurer le facteur de Landé du niveau $5\,^3P_1$ du cadmium, nous avons déterminé par la méthode de double résonance de Brossel et Bitter [2] le facteur de Landé du niveau $4\,^3P_1$ du zinc. On opère dans le champ magnétique créé par une paire de bobines sans fer en position de Helmholtz en mesurant le courant magnétisant lors de la résonance magnétique du niveau $4\,^3P_1$. On étalonne le champ magnétique en pointant, soit les résonances magnétiques du niveau fondamental $3\,^2S_{1/2}$ du sodium, observées par la méthode du pompage optique [3], soit la résonance magnétique du niveau $5\,^3P_1$ du cadmium observée par la méthode de la double résonance [2].

Résonance magnétique du niveau $4\,^3P_1$ du zinc et du niveau $5\,^3P_1$ du cadmium. — L'excitation lumineuse se fait dans l'axe du champ magnétique statique $\vec{H}_0$ en lumière naturelle (excitation $\sigma_+ + \sigma_-$ incohérente) au moyen de sources lumineuses à zinc ou à cadmium dans l'émission desquelles on filtre la raie 3 076 Å ($4\,^1S_0 - 4\,^3P_1$) ou 3 261 Å ($5\,^1S_0 - 5\,^3P_1$). On détecte la résonance optique dans une direction perpendiculaire à $\vec{H}_0$ à l'aide de deux photomultiplicateurs, qui reçoivent respectivement des faisceaux lumineux polarisés π et σ. Les courants d'anode de ces photomultiplicateurs sont opposés dans un pont de résistances; un galvanomètre mesurant le déséquilibre de ce pont permet de détecter la résonance magnétique du niveau $4\,^3P_1$ ou $5\,^3P_1$. Le reste du dispositif expérimental et la méthode de compensation du champ magnétique terrestre ont déjà été décrits [1]. Le rapport signal/bruit obtenu est de l'ordre de 100 dans le cas du niveau $5\,^3P_1$ du cadmium, de 30 dans le cas du niveau $4\,^3P_1$ du zinc. Les signaux de résonance optique sont en effet assez faibles dans le cas du zinc, la force d'oscillateur de la raie 3 076 Å ($4\,^1S_0 - 4\,^3P_1$) étant très faible (de l'ordre de 10^{-4}).

Résonance magnétique du niveau $3\,^2S_{1/2}$ du sodium. — Le dispositif expérimental déjà décrit [1] a été amélioré, le signal de résonance magnétique modulé à 30 Hz étant amplifié sélectivement et mesuré à l'aide d'une détection synchrone. Le rapport signal sur bruit est alors de l'ordre de 20.

Résultats. — La mesure du rapport des facteurs de Landé du niveau $4\,^3P_1$ du zinc et du niveau $3\,^2S_{1/2}$ du sodium conduit à $g_J(\mathrm{Zn}, 4\,^3P_1) = 1{,}50079 \pm 0{,}00020$. La marge d'erreur indiquée ci-dessus

représente trois fois l'écart maximal d'une série de mesure et cinq fois l'écart moyen des différentes séries.

Une comparaison directe des facteurs de Landé du niveau $4\,^3P_1$ du zinc et du niveau $5\,^3P_1$ du cadmium donne d'autre part, à partir des résultats déjà obtenus pour le cadmium [(1), (4)] :

$$g_J(\text{Zn}, 4\,^3P_1) = 1{,}50071 \pm 0{,}00020.$$

Ces résultats sont en très léger désaccord avec la valeur

$$g_J = 1{,}501000 \pm 0{,}000012$$

trouvée par Novick par la méthode des croisements de niveaux appliquée aux isotopes impairs du zinc, dont on connaît indépendamment la structure hyperfine (5). Notons que la théorie du couplage intermédiaire entre $(\vec{L}, \vec{S})$ et $(\vec{j}, \vec{j})$ conduit, à partir des valeurs expérimentales des durées de vie des niveaux $4\,^1P_1$ et $4\,^3P_1$, à la valeur théorique $g_J(\text{Zn}, 4\,^3P_1) = 1{,}50104$. Il faudrait donc admettre une correction de diamagnétisme et de relativité (6) $\Delta g(\text{Zn}, 4\,^3P_1) \simeq -3.10^{-4}$ pour justifier la valeur de g_J que nous obtenons expérimentalement. Cette correction semble anormalement importante. Notons cependant que les résultats théoriques et expérimentaux relatifs au niveau $5\,^3P_1$ du cadmium conduisent pour la même correction à $\Delta g(\text{Cd}, 5\,^3P_1) \simeq -4.10^{-4}$.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J.-P. Barrat et P. Salliot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2517.
(2) J. Brossel et F. Bitter, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 311.
(3) A. Kastler, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 25.
(4) P. Thaddeus et R. Novick, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 1774.
(5) A. Landman et R. Novick, *Phys. Rev.*, 134 A, 1964, p. 56.
(6) A. Abragam et J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1448.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Caen.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Préparation et étude des propriétés spectrales du tris-(5-nitro-1-naphtalène) sulfonate d'europium.* Note (*) de MM. **Jean Loriers** et **Rudolf Heindl**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le sel d'europium de l'acide 5-nitro-1-naphtalène sulfonique se prépare aisément par précipitation à partir de solutions aqueuses du chlorure d'europium et de l'acide organique. Le composé obtenu est très soluble dans la diméthylformamide. Il présente un spectre d'absorption étendu, allant de 3 000 à 4 300 Å environ; irradié par un rayonnement riche en ultraviolet, il donne un spectre d'émission de fluorescence caractérisé par deux groupes de raies intenses centrées vers 6135 et 5 930 Å. L'intensité de ce second groupe de raies différencie notre composé des chélates d'europium étudiés par d'autres auteurs.

L'attention s'est portée depuis quelque temps sur les chélates des éléments des terres rares, en raison de l'intérêt qu'ils peuvent présenter comme matériaux utilisables dans les « lasers » (1). Ces composés, éventuellement mis en solution dans des solvants convenables, peuvent en effet donner des bandes de fluorescence étroites et intenses, et jouer le rôle de centres actifs de luminescence stimulée; c'est le cas, par exemple, pour certains β-dicétonates d'europium [(2), (3), (4)]. En orientant nos recherches vers d'autres classes de composés, nous avons obtenu des résultats intéressants avec le sel d'europium de l'acide 5-nitro-1-naphtalène sulfonique.

Ce composé a été préparé en faisant réagir, en solution aqueuse, le chlorure d'europium (pureté : 99,9 %) sur l'acide aromatique en léger excès (1 mol de $EuCl_3$ pour un peu plus de 3 mol de $NO_2(C_{10}H_6)SO_3H$. Il se forme au bout de quelques instants un précipité blanc jaunâtre, qu'il est facile de filtrer, laver à l'eau et sécher. L'analyse thermogravimétrique du précipité montre que sa composition correspond sensiblement à la formule du tris-5-nitro-1-naphtalène-sulfonate : $Eu(NO_2C_{10}H_6SO_3)_3$.

Le corps est peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther et l'hexane. Par contre, nous avons trouvé qu'il était très soluble dans la diméthylformamide, et ce sont les solutions dans ce solvant que nous avons utilisées pour les études de fluorescence, à côté du composé à l'état solide.

L'examen du spectre d'absorption d'une solution à 10 g/l au spectrophotomètre (Jobin-Yvon, type Algérie) met en évidence une large bande d'absorption, s'étendant d'environ 3 000 à 4 300 Å (*fig.* 1, courbe 1). Par comparaison, le spectre d'absorption du solvant, la diméthylformamide, paraît peu important (courbe 2).

Excité par un rayonnement riche en ultraviolet (lampe à vapeur de mercure Philips type 9311 OE ou lampe Mazda avec filtre de Wood), le nitronaphtalène-sulfonate d'europium donne un spectre d'émission de fluorescence caractéristique, composé essentiellement de deux groupes de raies, centrés le premier vers 6135 Å, et le second vers 5 930 Å. Les spectres ont été photographiés à l'aide d'un spectrographe Huet type A II, et les

plaques photographiques dépouillées au densitomètre Vassy type CDC. La détermination des longueurs d'onde des raies de fluorescence a été faite par interpolation, en se référant à des raies connues du spectre du mercure, photographié en regard du spectre du composé d'europium.

Les spectres obtenus, soit avec le produit solide, soit avec les solutions, paraissent sensiblement différents. La figure 2 représente, à titre d'exemple, le densitogramme correspondant au spectre de fluorescence du solide en poudre placé dans une cuve de quartz de section carrée de 1 cm de côté, et irradié par la lampe de Wood. On y distingue, à côté des deux groupes de raies intenses dans le rouge (6160 et 6120 Å d'une part, 5 935 et 5 912 Å,

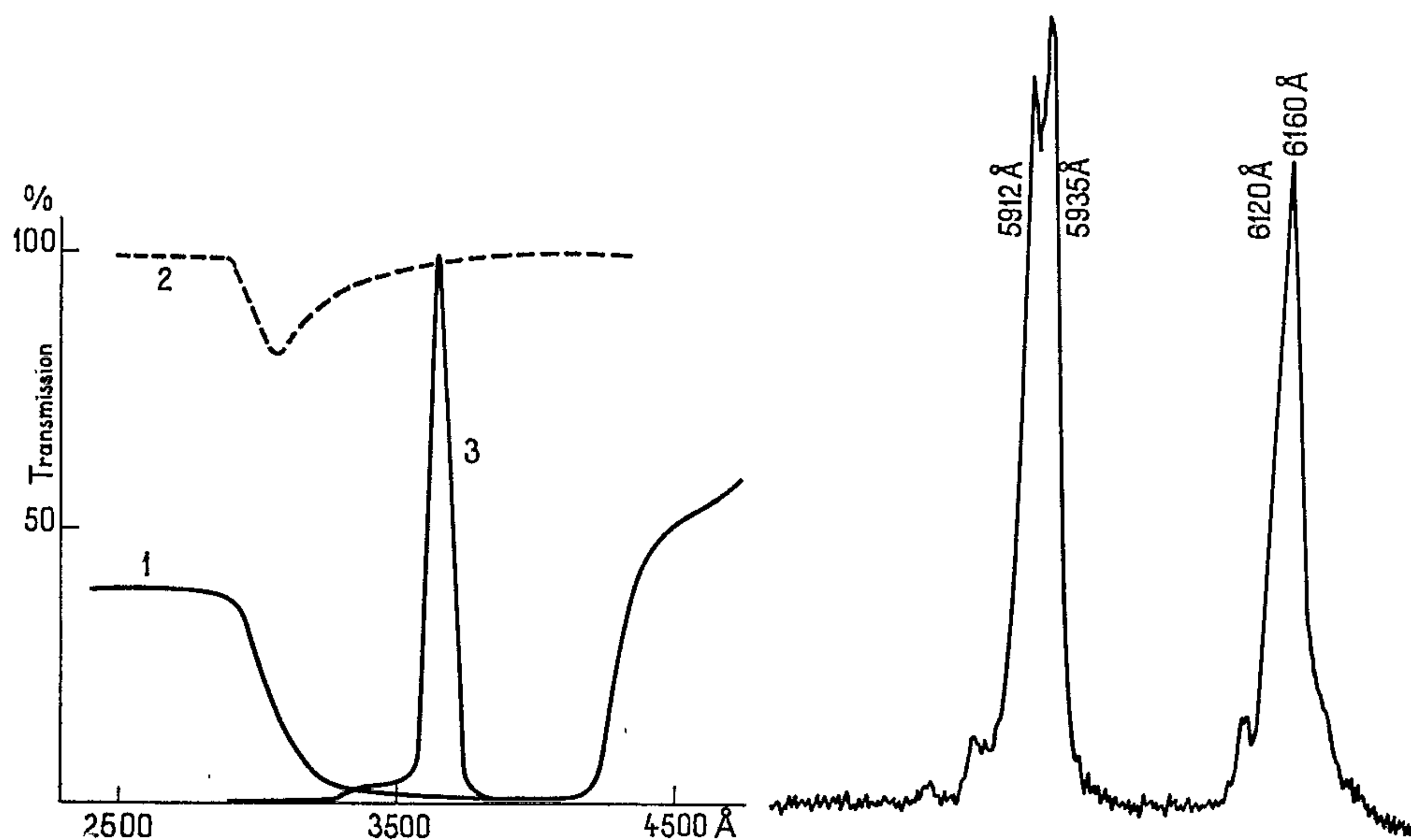


Fig. 1.

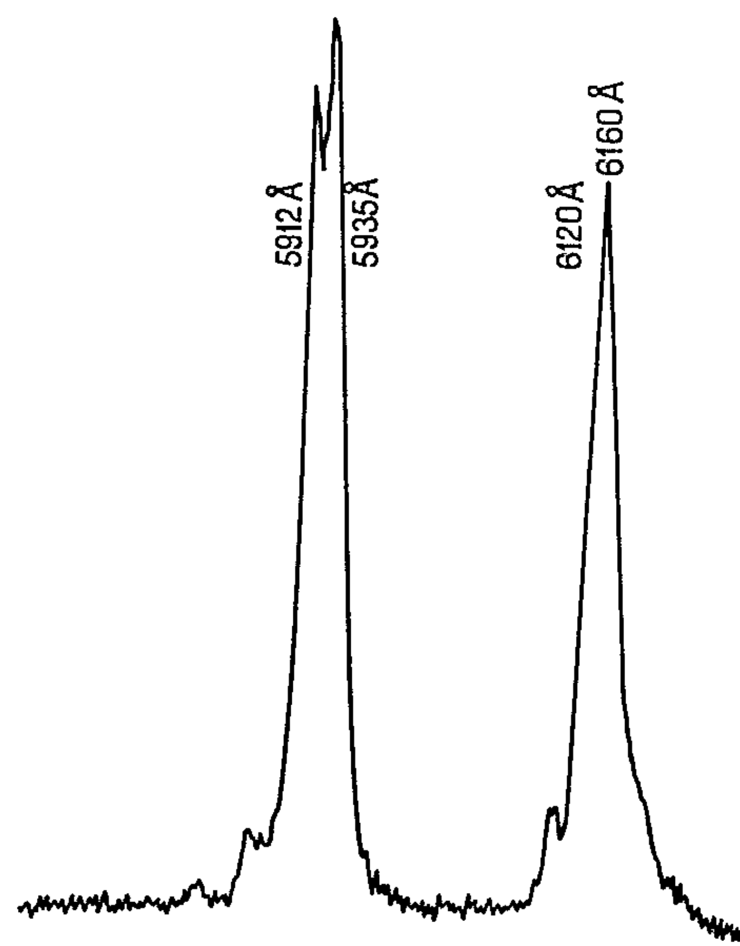


Fig. 2.

d'autre part), des raies plus faibles qu'on peut situer à 5 845 et 5 800 Å. Ces raies faibles n'apparaissent pas, à température ordinaire, dans nos spectres de fluorescence en solution dans la diméthylformamide, même en irradiant par la lampe Philips plus puissante que la lampe de Wood. Par ailleurs, on observe également, en cas d'irradiation prolongée des solides ou des solutions, une diminution progressive de l'intensité de fluorescence.

Weissman ([5]) et par la suite divers auteurs [([6]), ([7])], ont montré que dans les chélates de terres rares et en particulier d'europium, les spectres d'émission de fluorescence n'étaient pas dus à l'excitation directe de l'ion métallique, mais qu'il se produisait un transfert d'énergie intramoléculaire, l'énergie lumineuse absorbée dans la partie organique de la molécule passant avec un bon rendement à l'ion terre rare. On admet que ce transfert s'effectue de l'état triplet de l'agent complexant à l'un des niveaux de la couche interne $4f$: dans le cas de l'europium par exemple, ce sont

principalement les niveaux $^5D_0$ et $^5D_1$ qui sont intéressés par le transfert, et c'est à partir de ces niveaux de résonance qu'ont lieu les transitions de retour au multiplet fondamental ^7F responsables des radiations de fluorescence.

L'aspect du spectre de fluorescence, qui varie suivant la nature du composé de terre rare, dépend évidemment des conditions dans lesquelles s'opère la levée de la dégénérescence des niveaux $4f$ par le champ des ligandes : à ce point de vue, notre composé diffère nettement des chélates d'europium étudiés par d'autres auteurs, tels que benzoylacétonate [(1), (3), (8)] et dibenzoylméthylure [(2), (9), (10)]. Ces corps présentent un spectre de fluorescence caractérisé essentiellement par un groupe de raies intenses situées vers 6120 et 6150 Å, et qui correspond aux transitions $^5D_0 - {}^7F_2$ et $^5D_1 - {}^7F_4$; les autres raies observées, beaucoup plus faibles, se situent entre 5 910 et 5 950 Å (transition $^5D_0 - {}^7F_1$) et à 5 800 Å (transition $^5D_0 - {}^7F_0$). Sur nos spectres, au contraire, le groupe de raies centré vers 5 930 Å présente une intensité exceptionnelle, supérieure même à celle des raies du groupe centré vers 6130 Å; il s'observe aussi bien avec le solide que les solutions, alors que les autres raies que nous obtenons à 5 800 et 5 845 Å ne sont émises que par le solide. Il semble que cette dernière doive être attribuée à la transition $^5D_1 - {}^7F_3$; il n'y aurait donc pas coïncidence des raies des transitions $^5D_1 - {}^7F_3$ et $^5D_0 - {}^7F_1$ comme le pensent Samelson et Lempicki (3), et cette dernière transition serait seule responsable du doublet 5 912-5 935 Å. Comme le montre le tableau ci-dessous, ces conclusions sont en accord avec les travaux de Sayre et Freed (11) qui ont donné la nomenclature complète des longueurs d'onde correspondant aux diverses transitions possibles de l'ion d'europium trivalent dans l'éthylsulfate.

(Å) trouvées.	(Å) Sayre et Freed.	Transitions.
5 800	Non donnée	$^5D_0 - {}^7F_0$
5 845	5 842,3 ; 5 845,7	$^5D_1 - {}^7F_3$
5 912	5 914,9	$^5D_0 - {}^7F_1$
5 935	5 929,9	
6 120	–	–
6 160	6 158,1 ; 6 161,8	$^5D_1 - {}^7F_4$; $^5D_0 - {}^7F_2$

Les spectres donnés par notre composé paraissent se rapprocher davantage de celui observé par Matovich et Suzuki (12) sur une solution de nitrate d'europium dans l'acétophénone, qui présente également une bande de fluorescence étroite et intense vers 5 950 Å. Il faudrait donc admettre que le nitronaphtalène-sulfonate, qui se distingue des chélates par son spectre de fluorescence, a plutôt la structure d'un sel organique ou d'un complexe faible. Le transfert d'énergie intramoléculaire n'en reste pas

moins l'interprétation la plus valable du phénomène de fluorescence observé.

La forte intensité de cette fluorescence, d'autre part, s'explique sans doute par le rendement élevé d'irradiation qui peut être obtenu grâce aux répartitions spectrales favorables des radiations excitatrices et de la bande d'absorption de notre composé; on voit, en effet (*fig.* 1, courbes 1 et 3), que celle-ci recouvre entièrement la courbe d'émission de la lampe de Wood, de sorte que toute l'énergie émise dans l'ultraviolet peut être absorbée par la partie organique de la molécule pour être transférée à l'ion europium.

Nous nous proposons de poursuivre nos travaux sur les composés de ce type dans la série des terres rares et d'en étudier les qualités éventuelles en ce qui concerne le phénomène d'émission stimulée.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) R. E. WHAN et G. A. CROSBY, *J. Mol. Spectr.*, 8, 1962, p. 315.
(2) R. C. OHLMANN, E. P. RIEDEL, R. G. CHARLES et M. FELDMAN, *Électronique quantique* (*C. R.* 3e *Conf. intern.*, Dunod, Paris, 1, 1964, p. 779).
(3) H. SAMELSON et A. LEMPICKI, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 110.
(4) H. WINSTON, O. J. MARSH, C. K. SUZUKI et C. L. TELK, *Ibid.*, 39, 1963, p. 267.
(5) S. I. WEISSMAN, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 214.
(6) G. A. CROSBY, R. E. WHAN et R. M. ALIRE, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 743.
(7) A. N. SEVCHENKO, V. V. KUZNETSOVA et V. S. KHOMENKO, *Bull. Acad. Sc. U.R.S.S.*, Phys. Ser., 27 (6), 1963, p. 711.
(8) Y. MEYER, H. PONCET et M. VERRON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 103.
(9) F. F. RIEKE et R. ALLISON, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 3011.
(10) M. L. BHAUMIK, H. LYONS et P. C. FLETCHER, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 568.
(11) E. V. SAYRE et S. FREED, *J. Chem. Phys.*, 24 (6), 1956, p. 1213.
(12) E. MATOVICH et C. K. SUZUKI, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1442.

(*Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise
et *Laboratoire Central de Télécommunications,*
46, avenue de Breteuil, Paris, 7e.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Détermination et variation des coefficients d'accommodation des atomes d'argon de haute énergie par rapport à différents métaux.* Note (*) de M. F. **Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans le cadre de nos recherches ayant pour but l'étude de toutes les interactions possibles entre des molécules de haute énergie et une surface, nous avons déterminé les coefficients d'accommodation des atomes d'argon vis-à-vis de différents métaux pour des énergies comprises entre 500 et 3 000 eV.

Opérant avec des jets moléculaires de haute énergie obtenus par échange de charge ([1]), nous avons utilisé comme méthode celle que nous avons décrite il y a plusieurs années ([2]).

Le dispositif de mesure est constitué par deux petites plaquettes d'un même métal fixées sur deux cadres par des fils de nylon, l'une de ces plaquettes étant disposée dans le jet moléculaire, l'autre étant à l'extérieur du faisceau.

Pour déterminer le coefficient d'accommodation a des atomes d'argon vis-à-vis de la surface de la plaquette qui se trouve dans le jet moléculaire, on mesure l'élévation θ_m de température de cette plaquette par rapport à l'autre. Cette élévation de température est déterminée grâce à un thermocouple cuivre-constantan, les deux soudures étant placées sur les faces arrières des deux plaquettes. Le fil de constantan ayant 1/10 de millimètre de diamètre et une longueur d'une vingtaine de centimètres, est disposé entre celles-ci, de manière à ce qu'on puisse négliger la conduction thermique (*fig.* 1). Étant donné que l'élévation de température θ_m est faible (de l'ordre du degré centigrade), on a l'équation suivante :

$$a \nu_m \mathrm{E} = 8 \varepsilon \sigma \mathrm{T}^3 \theta_m, \qquad (1)$$

expression dans laquelle ν_m est l'intensité du jet moléculaire (nombre de molécules par centimètre carré et par seconde, E l'énergie cinétique d'une molécule, ε le facteur d'émissivité moyen de la plaquette, σ la constante de Stefan et T la température absolue de la plaquette).

E est obtenu par la mesure directe des vitesses des molécules ([3]), ν_m est mesuré grâce à l'appareil que nous avons décrit dans une Note précédente ([4]).

Pour déterminer ε, on étudie la variation de l'élévation de température de la plaquette en fonction du temps. Elle est donnée par l'équation

$$\theta = \theta_m\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \qquad (2)$$

Dans cette expression, τ représente la constante de temps, elle est égale à

$$\tau = \frac{mc}{8\varepsilon\sigma \mathrm{S}\mathrm{T}^3} = \frac{\rho ec}{8\varepsilon\sigma\mathrm{T}^3}, \qquad (3)$$

m étant la masse de la plaquette, ρ sa masse spécifique, c sa chaleur spécifique, e son épaisseur et S sa surface.

A partir de cette équation et de la courbe d'enregistrement, on peut déterminer ε avec une précision de l'ordre de 1 à 2 pour cent.

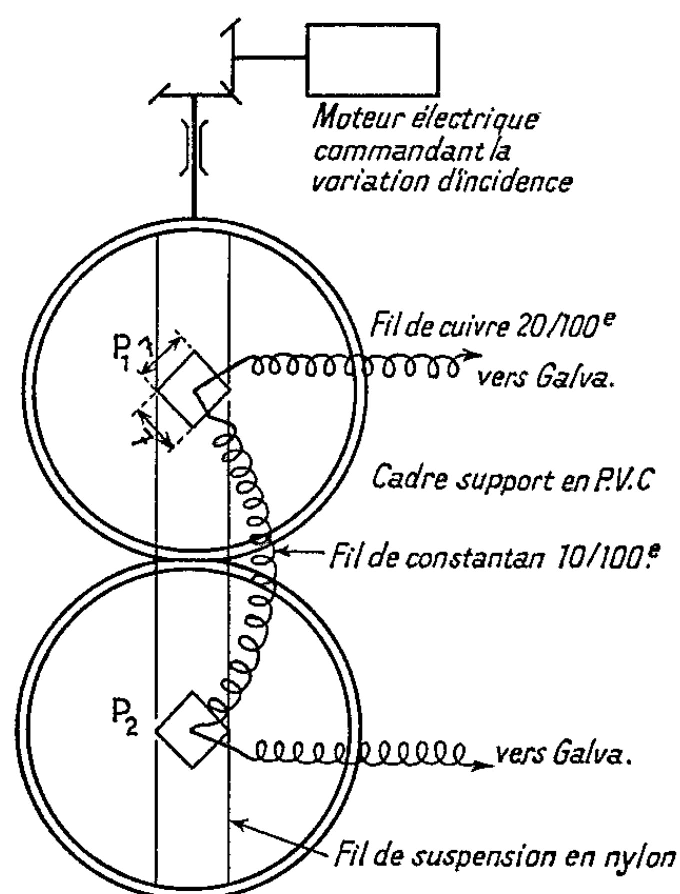


Fig. 1.

La mesure des coefficients d'accommodation de l'argon par rapport à différentes surfaces métalliques : argent, or, platine et aluminium, a montré que les coefficients d'accommodation variaient non seulement en fonction de la nature du métal, mais encore de l'état de surface, de l'énergie des atomes et de leur angle d'incidence.

Tout d'abord, remarquons que le coefficient d'accommodation augmente lorsque la surface est dégazée, que ce soit par un séjour prolongé dans le vide poussé ou par bombardement ionique. Ce résultat, l'inverse de celui qu'on obtient avec des jets moléculaires thermiques correspondant à une faible énergie, peut s'interpréter par le fait que, sous le bombardement des molécules de haute énergie, la couche gazeuse adsorbée se désagrège. Une partie de l'énergie cinétique des molécules incidentes est transmise aux molécules gazeuses adsorbées qui quittent la surface.

Au contraire, lorsque la surface est dégazée, les atomes d'argon ont tendance à pénétrer plus profondément à l'intérieur du solide. Les liaisons entre les atomes du réseau cristallin étant plus fortes que celles qui existent entre la surface et les atomes adsorbés, les atomes métalliques ont donc

moins tendance à être arrachés par les atomes rapides et le processus d'arrachement nécessite un plus grand échange d'énergie, d'où un coefficient d'accommodation plus élevé.

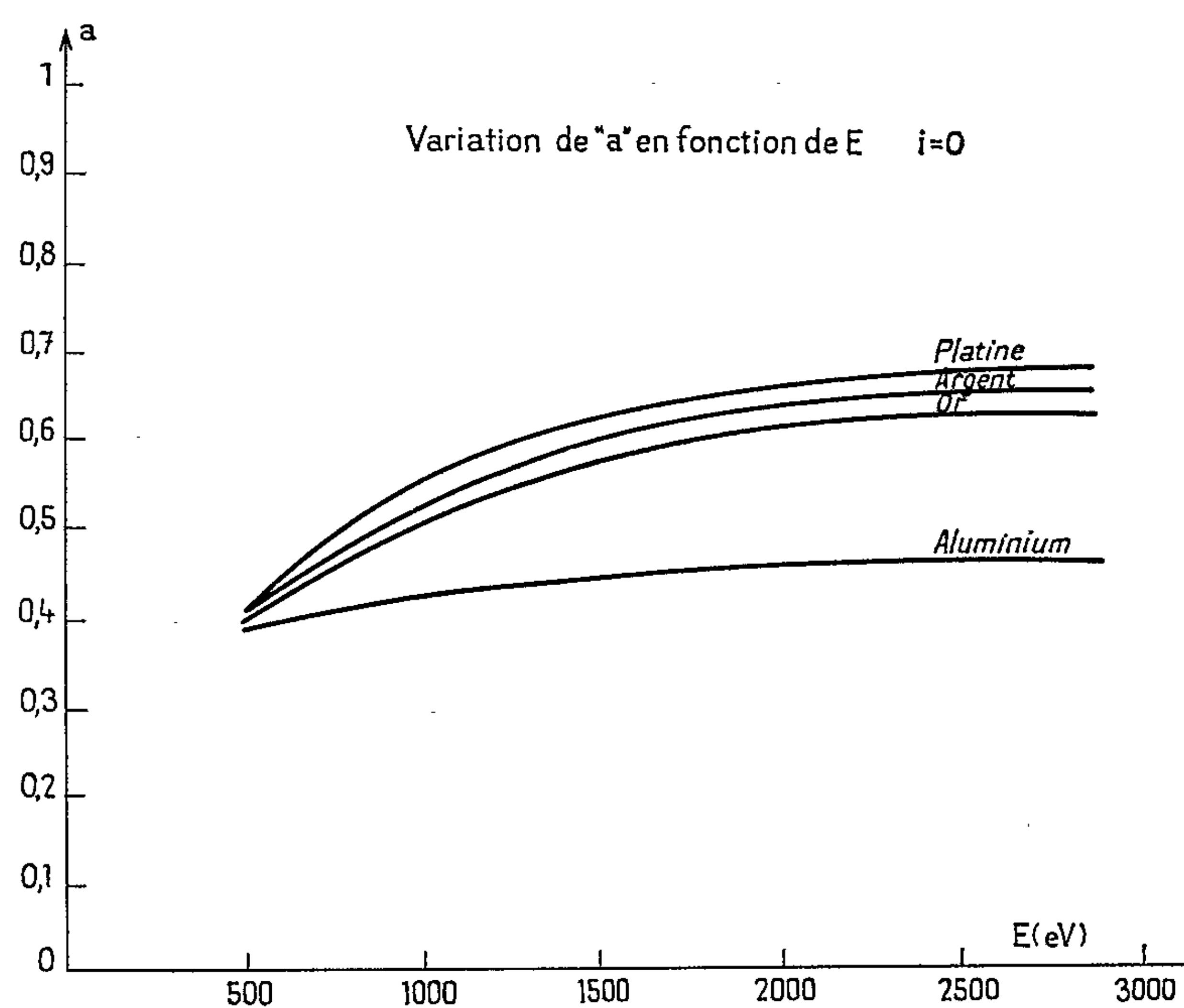


Fig. 2.

Les coefficients d'accommodation augmentent en fonction de l'énergie tout au moins dans le cas des métaux utilisés. Cette augmentation est assez grande entre 500 et 3 000 eV.

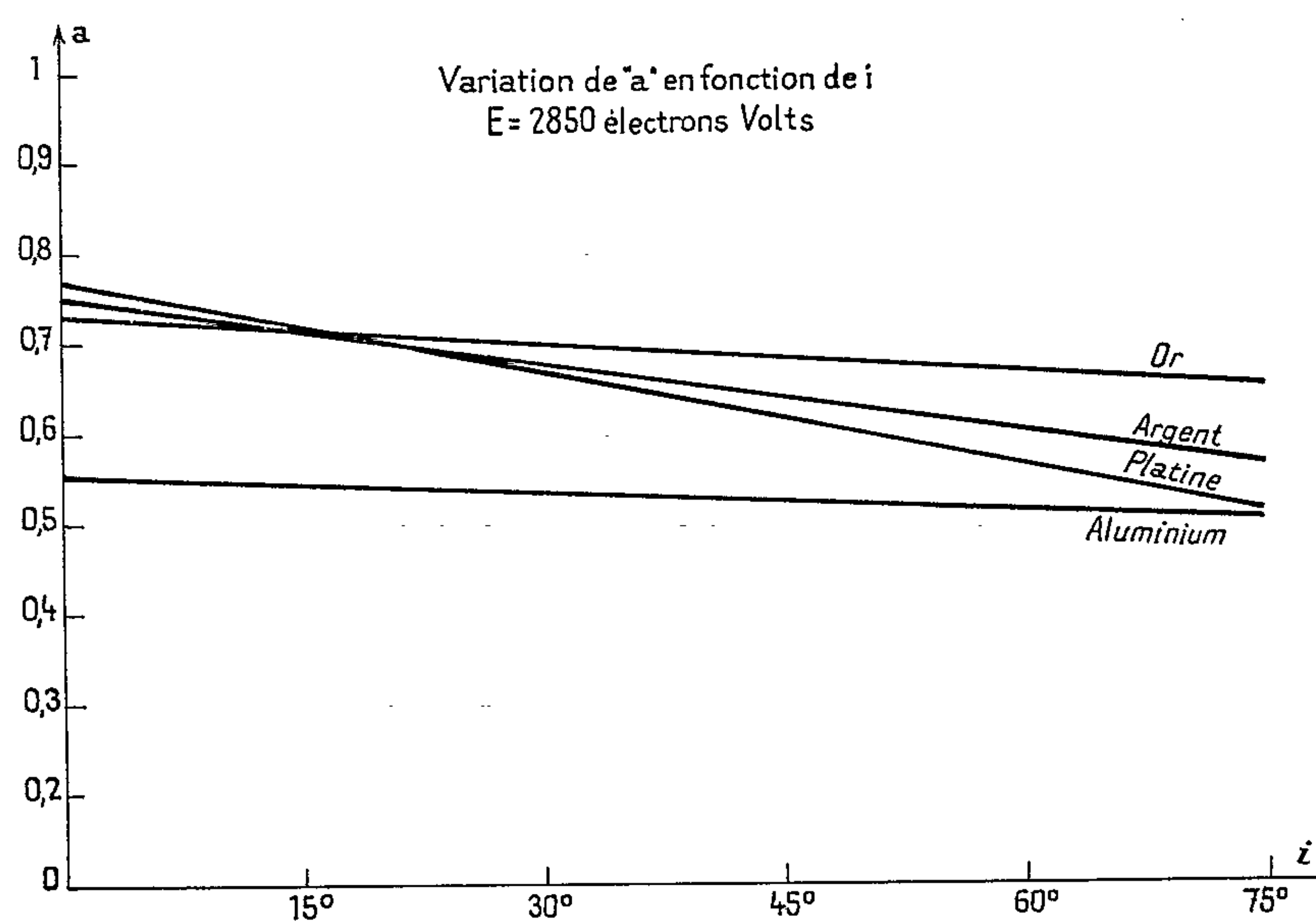


Fig. 3.

La figure 2 représente les variations des coefficients d'accommodation des atomes d'argon par rapport aux quatre métaux étudiés pour les surfaces indiquées plus haut et sous une pression résiduelle de 10^{-6} mm de mercure. Ce résultat s'interprète comme précédemment par le fait que plus l'énergie est grande, plus les atomes d'argon pénètrent profondément à l'intérieur du solide et plus les échanges thermiques sont élevés. Dans le cas où l'angle d'incidence i est différent de 0, l'équation (1) peur s'écrire

$$a = \frac{8\,\varepsilon\sigma T^3\,\theta_m}{\nu_m E \cos i}. \tag{4}$$

La détermination des coefficients d'accommodation pour des angles d'incidence compris entre 0 et 75° a montré que ceux-ci diminuent lorsque l'angle d'incidence augmente. Cette diminution relative n'est pas la même pour tous les métaux.

La figure 3 représente les variations des coefficients d'accommodation de l'argon en fonction de l'angle d'incidence dans le cas des quatre métaux indiqués plus haut. Ce résultat est à rapprocher de ce que nous avons obtenu pour la répartition des molécules « réfléchies », montrant que plus l'angle d'incidence est grand, plus la proportion des molécules renvoyées dans la direction voisine de la direction spéculaire est élevée. Cela s'interprète théoriquement par le fait que les atomes d'argon pénètrent d'autant moins profondément à l'intérieur du solide que l'angle d'incidence est plus grand.

A partir des résultats précédents, nous pouvons voir que les coefficients d'accommodation ont, à une énergie voisine de 3 000 eV, tout au moins pour les métaux à mailles cubiques que nous avons étudiés, des valeurs assez voisines. Cependant les pourcentages de variation en fonction de l'énergie et de l'angle d'incidence sont notablement différents pour les différents métaux.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1750.
(2) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 27.
(3) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2733.
(4) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1497.

(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice, Alpes-Maritimes.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres Raman des systèmes binaires fondus de chlorure de baryum avec le nitrate de sodium, le nitrate d'argent et le chlorure de potassium.* Note (*) de MM. **Jean Vallier** et **René Lira**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les mélanges $BaCl_2$-$NaNO_3$ à 475°C et $BaCl_2$-$AgNO_3$ à 430°C donnent les raies Raman de l'ion NO_3^-. Il y a donc dissociation totale des sels, en conformité avec les résultats cryométriques connus. Par contre, les mélanges $BaCl_2$-KCl, au point indifférent et de part et d'autre de ce point, fournissent des raies qui pourraient correspondre à un ion $BaCl_3^-$.

Les spectres Raman des mélanges fondus de chlorure de baryum et de nitrate de sodium et de chlorure de baryum et de nitrate d'argent sont donnés dans le tableau I qui contient, en regard de la concentration exprimée en fraction molaire de $BaCl_2$, la température d'équilibre du mélange et les valeurs en cm^{-1} des fréquences de vibration observées.

TABLEAU I.

	N_{BaCl_2}.	t (°C).	ν_1.	ν_3.	ν_4.	ν_2.
$NaNO_3$...........	0,24	475	1050 ± 2	1385 ± 5	720 ± 2	–
$AgNO_3$...........	0,30	430	1037 ± 2	{ 1280 ± 5 } { 1400 ± 5 }	725 ± 2	800 ± 5

Ces spectres sont semblables à ceux donnés par les nitrates de sodium et d'argent purs (1). On doit donc admettre que les mélanges $BaCl_2$-$NaNO_3$ et $BaCl_2$-$AgNO_3$ sont complètement ionisés à l'état fondu et ne forment pas de complexes. Ils se distinguent donc du mélange $BaCl_2$-KNO_3, pour lequel nous avons mis en évidence, par spectrographie Raman (2), une décomposition partielle du nitrate et la formation de composés du type $Ba(NO_3)_2BaO$.

Nos résultats s'accordent avec ceux des mesures cryométriques. En effet, l'abaissement du point de congélation du mélange $BaCl_2$-$NaNO_3$ a été trouvé conforme à l'idéalité (3), tandis que le faible écart à l'idéalité constaté pour les solutions de chlorure de baryum dans le nitrate d'argent fondu a été interprété, d'une manière satisfaisante, en termes d'entropie configurationnelle et d'enthalpie de mélange (4). On voit que la spectrographie Raman permet de préciser si, parmi les causes qui provoquent la chute d'une courbe cryométrique, il faut compter la formation de complexes ou la dissociation partielle de certaines espèces présentes.

Le système binaire $BaCl_2$-KCl, étudié d'autre part, donne deux eutectiques, E_1 à 675°C et E_2 à 665°C (5). Nous avons obtenu des spectres Raman du mélange fondu à des concentrations comprises entre celles des eutectiques, dans un domaine de température voisin de 700°C, le point indifférent correspondant à la formule $BaCl_2$, 2KCl.

L'analyse densitométrique des clichés a montré trois bandes de faible intensité. Le tableau II rassemble les résultats.

TABLEAU II.

Sels fondus.	t (°C).	ν_4.	ν_1.	ν_3.
$N_{BaCl_2} = 0,40$	700 ± 10	380 ± 5	472 ± 5	543 ± 5
$BaCl_2$, $2KCl$	700 ± 10	382 ± 5	470 ± 5	541 ± 5
$N_{BaCl_2} = 0,25$	700 ± 10	375 ± 5	475 ± 5	540 ± 5

La fréquence des bandes ne semble pas dépendre de la concentration en chlorure de baryum, les variations observées restant du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure, soit 5 cm^{-1}. On peut en conclure que la composition ionique du mélange demeure inchangée dans l'intervalle de concentration étudié.

La bande de fréquence 470 cm^{-1} est plus forte et moins diffuse que les deux autres. Elle pourrait correspondre à la vibration $\nu_1(A_1)$ d'un ion $BaCl_3^-$ plan et symétrique. La vibration dégénérée de valence $\nu_3(E)$ donnerait la bande de fréquence la plus élevée et la bande de faible fréquence correspondrait à la vibration dégénérée de déformation $\nu_4(E)$. La position respective et l'aspect des bandes de diffusion apparaissent conformes avec l'hypothèse d'une structure plane. Une structure pyramidale conduirait, au contraire, à attribuer la fréquence la plus élevée à la vibration ν_1 et le spectre de vibration contiendrait une seconde raie non dégénérée $\nu_2(A_1) < \nu_3(E)$, que nous n'avons pas observée. Pour des raisons du même ordre, un ion complexe du type $BaCl_4^=$ nous paraît encore plus improbable. Aussi proposons-nous de considérer les mélanges de chlorure de baryum et de chlorure de potassium fondus comme formés principalement d'ions plans $BaCl_3^-$.

Nous avons encore étudié les systèmes binaires $BaCl_2$-LiCl et $BaCl_2$-NaCl qui comportent un seul eutectique. Les clichés obtenus ne montrent pas, au densitomètre, de raies ou de bandes se distinguant nettement des pics dus au grain de la plaque.

L'absence de données positives ne nous permet pas de conclure à la dissociation totale en ions monoatomiques de ces milieux fondus, des raies très faibles ayant pu être dissimulées à l'observation.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) W. Bues, *Z. Phys. Chem.*, 10, 1957, p. 1.
(2) Y. Doucet et J. Vallier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1315.
(3) E. R. Van Artsdalen, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 172.
(4) Y. Doucet et M. Bizouard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2137.
(5) H. Gemsky, *Neues Jahrb. Min. B. B.*, 36, 1913, p. 513.

(Laboratoire de Thermodynamique de la Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge, de malachites naturelle et synthétiques.* Note (*) de Mlle **Claude Rocchiccioli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Études thermique et spectrographique de la malachite $CuCO_3.Cu(OH)_2$ et attribution des bandes observées.

La malachite naturelle a la composition d'un carbonate basique de cuivre, $CuCO_3.Cu(OH)_2$. Il est possible de préparer synthétiquement de la malachite de diverses façons, dont la plus simple nous paraît être la précipitation, par une solution de carbonate neutre de sodium, d'une solution de sulfate de cuivre maintenue sur un bain de sable, à une température inférieure à 180°; on obtient ainsi un précipité bleu vert pulvérulent. Il est important d'opérer au voisinage de cette température : la même opération effectuée à froid fournit un mélange de carbonate et de sulfate basiques. L'hydroxyde de cuivre fraîchement précipité provoque une coloration en bleu intense dans une solution de carbonate d'ammonium; cette solution, placée au bain de sable ($t < 180°$), évolue et conduit à un précipité cristallisé, d'un vert brillant. L'ébullition prolongée d'un mélange, formé par de la liqueur de Schweitzer et du carbonate d'ammonium, donne une poudre gris-vert, aussi bien que l'attaque d'une lame de cuivre par des cristaux de carbonate neutre de sodium en atmosphère humide : ces deux derniers échantillons ont l'apparence du *vert-de-gris*.

En dépit d'aspects physiques différents, tous ces précipités ont la même composition $CuCO_3.Cu(OH)_2$, qui est celle de la malachite naturelle, le même comportement thermique et le même spectre infrarouge. Dans la suite, nous entendrons donc par *malachite* l'un quelconque de ces composés.

Binder [1] signale qu'un carbonate basique $CuCO_3.Cu(OH)_2.1/2\,H_2O$ perd d'abord une demi-molécule d'eau entre 25 et 200°, puis brutalement la molécule d'eau restante et du gaz carbonique, pour conduire à l'oxyde de cuivre noir CuO. Les composés, que nous avons étudiés, ne cristallisent pas avec cette demi-molécule d'eau. Chauffés, à raison de 300°/h, dans le four d'une thermobalance Adamel, ils se décomposent dès 200° avec perte simultanée de CO_2 et H_2O. Vers 400° commence le palier de l'oxyde CuO (stable encore à 1000°). Chauffés sous vide, ils sont un peu plus stables : la perte de CO_2 et H_2O ne commence que vers 300°. Entre 420 et 700° s'étend le palier de CuO, et vers 800° commence celui de l'oxyde rouge Cu_2O. Dans les essais sous vide, il est préférable de recouvrir la poudre d'une petite couche de soie de quartz, pour éviter les projections éventuelles.

Un chauffage plus lent ne permet pas de mettre en évidence un palier correspondant au composé $CuCO_3.CuO$. Par suite, la deutériation reste le

seul espoir de pouvoir distinguer les bandes d'absorption dues à OH de celles dues à CO_3.

Nous avons préparé le composé $CuCO_3.Cu(OD)_2$ dans une boîte à gants bien desséchée, en dissolvant du sulfate de cuivre anhydre dans de l'eau lourde, en chauffant cette solution au bain de sable et en lui ajoutant une solution dans l'eau lourde de carbonate neutre de sodium. Le précipité obtenu est lavé à l'eau lourde et séché sur chlorure de calcium.

A l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 12 C et 21, nous avons effectué les spectres d'absorption infrarouge de ces divers échantillons de malachite, à l'état de poudre sèche entre 300 et 2 000 cm^{-1}, et avec de l'hexachlorobutadiène entre 2 000 et 4 000 cm^{-1}.

Huang et Kerr (²), Braithwaite et Ryback (³) donnent le spectre du minéral malachite, Hunt et coll. (⁴) celui du carbonate basique de cuivre (entre 650 et 4 000 cm^{-1}). Sauf pour la région des vibrations de valence de OH, il existe un bon accord entre ces résultats et les nôtres. Hunt et coll. signalent le dédoublement très net de la bande d'absorption de la région 6,5-7,5 μ, dédoublement qui semble propre aux carbonates basiques. Nous reviendrons sur ce point.

Voici nos résultats, en cm^{-1}, relatifs à la malachite et à son homologue deutérié :

Malachite : 350 (f), 393 (f), 500 (f), 575 (f), 615 (f), 752 (m), 777 (f), 825 (m), 880 (m), 1048 (m), 1100 (f), 1395 (F), 1500 (F), 3280 (aF), 3375 (aF).

Malachite deutériée : 357 (f), 505 (f), 570 (f), 665 (m), 720 (m), 805 (f), 820 (m), 1020 (f), 1385 (F), 1495 (F), 2430 (aF), 2520 (aF).

(f, faible; m, moyenne; F, forte; aF, assez forte.)

Il est important de séparer les vibrations dues aux groupements OH de celles dues aux groupements CO_3. La deutériation nous permet de le faire. Dans la région de 3 μ, nous observons deux bandes assez fortes à 3 375 et 3 280 cm^{-1}, se déplaçant respectivement à 2 520 et 2 430 cm^{-1} par deutériation. Puis nous notons deux bandes de moyenne intensité à 1049 cm^{-1} (déplacée à 805 cm^{-1}) et 880 cm^{-1} (déplacée à 665 cm^{-1}), et deux bandes faibles à 615 cm^{-1} (déplacée à 467 cm^{-1}) et 392 cm^{-1}. Cette dernière ne se retrouve pas dans le spectre de la malachite deutériée : il est possible que la bande due à OD se trouve en dehors de notre domaine d'étude.

Wells (⁵) signale l'existence de deux variétés de groupements OH dans la malachite. Ceux-ci se traduisent, dans la région de 3 μ, par deux bandes correspondant à ces deux sortes de OH. Nous attribuerons donc la bande de 3 375 cm^{-1} à la vibration de valence des groupements OH les plus libres, et celle de 3 280 cm^{-1} à la vibration de valence des OH plus liés [soient respectivement ν(OH libre) et ν(OH associé)]. Or, à l'inverse des vibrations de valence, les vibrations de déformation ont une fréquence d'autant plus élevée que la liaison OH...O est plus forte. Par suite, nous

attribuerons les bandes de 1049 et 880 cm^{-1} respectivement aux vibrations δ(OH associé) et δ(OH libre) [δ(OH) étant la vibration de déformation dans le plan]. Pour la vibration de déformation gauche γ(OH), nous aurons la bande de 615 cm^{-1} correspondant à γ(OH associé), et celle de 392 cm^{-1} à γ(OH libre). Ces résultats sont à rapprocher de ceux relatifs à l'hydroxyde de cuivre (6), où il existe aussi deux sortes de groupements OH, correspondant à différentes longueurs de liaisons OH...O. D'après les positions des bandes d'absorption, nous pouvons conclure que les liaisons OH...O sont plus fortes dans la malachite que dans l'hydroxyde de cuivre.

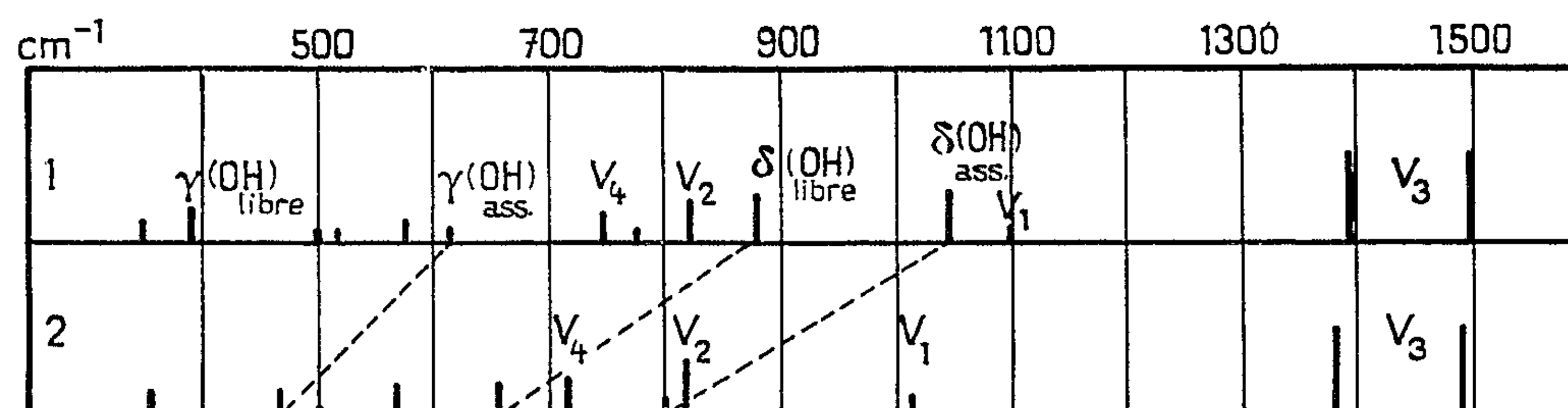
Les autres bandes, étant sensiblement à la même place dans les spectres de la malachite et de son homologue deutérié, sont vraisemblablement dues aux groupements CO_3. L'ion carbonate CO_3^{--} libre, plan, avec un axe ternaire perpendiculaire à ce plan (symétrie D_{3h}), donne naissance à quatre vibrations fondamentales, ν_1 de valence symétrique, simple, ν_2 de déformation symétrique, simple, ν_3 de valence asymétrique, double dégénérée, et ν_4 de déformation asymétrique, double dégénérée. ν_2, ν_3 et ν_4 sont actives en absorption infrarouge, ν_1, ν_3 et ν_4 en diffusion Raman.

Dans l'étude des spectres de molécules à l'état cristallin, il ne faut plus considérer la symétrie moléculaire à l'état libre, mais la symétrie de site, généralement plus basse que la première, ce qui entraîne des changements dans les règles de sélection. Les bandes interdites peuvent ainsi apparaître et les bandes dégénérées se dédoubler. C'est ce qui se produit par exemple dans le spectre de l'aragonite (symétrie de site C_s) : ν_1 devient active, et ν_3 et ν_4 sont dédoublées. Par contre, dans le spectre de la calcite, de composition chimique identique à celle de l'aragonite, mais de structure cristalline différente (symétrie de site D_3), les règles de sélection étant les mêmes que celles de l'ion CO_3^{--} libre, on n'observe pas ν_1, et ν_3 et ν_4 donnent lieu chacune à une seule bande [(7), (8)]. L'importance des changements de symétrie sur les spectres infrarouges est particulièrement nette pour les carbonates minéraux (9).

Or la malachite cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe d'espace $P_{2_1/a}$, avec quatre molécules dans la maille élémentaire [(5), (10)]. On peut donc s'attendre à une diminution de la symétrie par rapport à la symétrie de l'ion libre : on observe bien des dédoublements de la vibration ν_3 (deux fortes bandes à 1500 et 1400 cm^{-1}) et de la vibration ν_4, bien que plus faiblement (bande de 750 cm^{-1} avec une faible bande à 770 cm^{-1}). La petite bande vers 1100 cm^{-1} que l'on retrouve dans le spectre du corps deutérié à 1020 cm^{-1}, pourrait être attribuée à ν_1, interdite dans l'ion libre : sa forme et sa position (vers 1100 cm^{-1} pour les carbonates en diffusion Raman) sont en faveur de cette attribution. Le déplacement de 1100 à 1020 cm^{-1} est beaucoup trop faible pour que l'on puisse assigner cette bande à des groupements OH.

Restent les faibles bandes de 575, 500 et 350 cm^{-1}. En plus des vibrations internes de la molécule, couplées dans la maille cristalline, il existe aussi des oscillations externes (translations, torsions, pivotements), avec des couplages possibles entre des oscillations externes appartenant à la même symétrie et l'apparition de bandes actives en infrarouge. Ainsi, dans le spectre de la calcite, Cabannes ([11]) attribue les bandes de 106, 182, 330 et 357 cm^{-1} à des couplages de torsions, glissements et pivotements. De la même façon, on pourrait attribuer la bande de 350 cm^{-1} à des couplages d'oscillations externes de la malachite, et celles de 500 et 575 cm^{-1} à des combinaisons de bandes de cette espèce.

Dans le tableau suivant nous résumons nos attributions : les spectres de la malachite et de la malachite deutériée sont représentés schématiquement en 1 et 2.



(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) O. Binder, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1201.
([2]) C. K. Huang et P. F. Kerr, *Amer Mineral.*, 45, 1960, p. 311.
([3]) R. S. W. Braithwaite et G. Ryback, *Mineral. Mag.*, 33, 1963, p. 441.
([4]) J. H. Hunt, M. P. Wisherd et L. C. Bonham, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 1478.
([5]) A. F. Wells, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 200.
([6]) C. Cabannes-Ott, *Ann. Chim.*, Paris, 5, 1960, p. 905.
([7]) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, Berlin, 26, 1958, p. 810.
([8]) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1963.
([9]) H. H. Adler et P. F. Kerr, *Amer. Mineral.*, 48, 1963, p. 839.
([10]) L. S. Ramsdell et C. W. Wolfe, *Amer. Mineral.*, 35, 1950, p. 119.
([11]) J. Cabannes, *Rev. Sc.*, 80, 1942, p. 407.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de quelques métastannates de métaux bivalents par spectrométrie d'absorption infrarouge* (2-150 μ). Note (*) de Mme **Thérèse Dupuis** et M. **Vincenzo Lorenzelli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges entre 2 et 150 μ de sept métastannates, préparés par déshydratation vers 250° des hydroxystannates correspondants, indiquent l'existence d'un réseau avec coordination octaédrique. Leur comportement, au cours du chauffage, conduit à des produits différents suivant le métal.

Dans une Note précédente (1), concernant la structure des hexahydroxystannates d'un certain nombre de métaux bivalents, nous avons montré que leur spectre d'absorption infrarouge s'accorde bien avec l'existence d'une structure octaédrique de la forme $M[Sn(OH)_6]$ (M, métal bivalent).

Un traitement ménagé de ces hydroxystannates par la chaleur nous a permis de préparer les *métastannates* correspondants de formule générale $MSnO_3$ pour les métaux suivants : Cd, Zn, Cu, Ni, Co, Mg et Ca.

Lors de la décomposition thermique des hydroxystannates, la courbe de thermolyse, effectuée à une vitesse de chauffe de 300°/h, montre une perte de poids entre 100 et 500° environ, qui correspond à leur déshydratation. On observe ensuite un palier de poids constant jusqu'à 950°, limite des essais. Avec une vitesse d'échauffement plus lente, de 150°/h par exemple, le palier de poids constant est atteint dès 280-300°.

L'analyse chimique de tous les résidus formés après déshydratation totale des hexahydroxystannates indique une composition constante qui correspond à la formule globale $MSnO_3$. Cette analyse est effectuée sur le produit déshydraté à la plus basse température possible, soit 300° environ, afin d'éviter tout début de décomposition éventuel du métastannate. Tous les composés ainsi formés au-dessous de 300° sont solubles dans l'acide chlorhydrique dilué au 1/2, mais nous verrons plus loin qu'il n'en est plus de même, pour une préparation à une température plus élevée.

Lors de la décomposition thermique des hydroxystannates, plusieurs réactions peuvent être envisagées, en plus de la perte des 3 mol. d'eau :

1° une *dissociation* totale aboutissant directement au mélange équimoléculaire des oxydes correspondants selon la réaction suivante :



$$M[Sn(OH)_6] \rightarrow MO + SnO_2 + 3H_2O.$$

L'oxyde stannique formé peut être caractérisé par son spectre d'absorption infrarouge et déterminé, après traitement du résidu par l'acide chlorhydrique, dans lequel il est insoluble;

2° une simple *déshydratation*, amenant à la formation du *métastannate* correspondant, dès l'obtention du palier de poids constant à 300° selon la réaction



$$M[Sn(OH)_6] \rightarrow MSnO_3 + 3H_2O;$$

3° une dissociation partielle ou totale suivie ou accompagnée d'un *remaniement* de la structure par réaction dans l'état solide et formation de composés moins riches en étain, comme l'*orthostannate* M_2SnO_4 par exemple. Dans ce cas, on trouvera dans le résidu sec à poids constant, de l'oxyde stannique, qu'on peut identifier et doser :



$$2M[Sn(OH)_6] \rightarrow M_2SnO_4 + SnO_2 + 6H_2O;$$

4° une décomposition aboutissant à la formation d'un stannate plus riche en oxyde d'étain, comme il en existe plusieurs exemples dans le cas du sel de potassium (3). Pour un tristannate, la réaction serait



$$3M[Sn(OH)_6] \rightarrow MSn_3O_7 + 2MO + 9H_2O.$$

La solubilisation totale dans l'acide chlorhydrique des produits obtenus vers 300° montre qu'il n'y a pas apparition d'oxyde stannique. En accord avec l'analyse chimique et l'examen des spectres d'absorption infrarouge, elle met en évidence la formation de *métastannates* de formule générale $MSnO_3$. Ces sels sont diversement colorés; les sels de Mg, Ca, Zn sont blancs, le sel de Cd est jaune d'or, celui de Co vert sombre, celui de Ni vert amande et celui de Cu vert foncé.

Comportement des métastannates sous l'action de la chaleur. — Les propriétés des produits obtenus à poids constant, entre 280 et 1200°, sont différentes suivant le métal et la température limite du chauffage. Selon le sel métallique étudié, on peut observer l'un ou l'autre mode de décomposition envisagé plus haut.

Le métastannate de *cadmium* est le plus stable : on peut le chauffer sans décomposition jusqu'à 700° au moins. Ensuite, il se transforme en un sel blanc, que nous n'avons pas encore identifié. C'est aussi le plus soluble dans l'acide chlorhydrique dans lequel il se dissout même à froid.

Le métastannate de *zinc*, chauffé à 600°, montre une légère dissociation avec mise en liberté d'oxyde stannique. Cette quantité croît avec la température jusqu'à 900°, où elle se stabilise pour 50 % d'oxyde d'étain. Cette teneur en oxyde d'étain dans le résidu correspond à la formation de l'orthostannate Zn_2SnO_4 bien connu (4). La courbe d'analyse thermique différentielle du métastannate, effectuée avec une vitesse de chauffage de 600°/h montre d'ailleurs, après deux pics exothermiques à 396 et 700°, un large pic endothermique à 908°, qui correspond à la formation de cet orthostannate. D'après Coffeen (5), le métastannate ne serait obtenu qu'au-dessus de 860°, après la formation de l'orthostannate vers 710°.

Le métastannate de *cuivre* passe du vert sombre au noir, quand on le chauffe entre 450 et 600°. En présence d'acide chlorhydrique, il se sépare

alors un dépôt de SnO_2 pur. La dissociation passe de 6 % à 600° à 90 % à 650°. A 1000°, le produit se trouve entièrement dissocié en oxydes. L'examen de la courbe d'analyse thermique différentielle du métastannate préparé à 280° montre un pic exothermique à 516°, qui correspond à la dissociation brutale. Ce pic serait dû, d'après Coffeen ([5]), à la recristallisation du SnO_2.

Le métastannate de *nickel* se dissocie dès 550° avec mise en liberté d'oxyde d'étain. Cette dissociation atteint 43 % à 900° et 100 % à 1050°. A 1200°, elle s'est abaissée à 66 % pour remonter à 100 % à 1300°.

La décomposition du métastannate de *cobalt* débute entre 430 et 450°. Chauffé à 450°, ce sel n'est plus entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. Il abandonne alors un dépôt marron, constitué en réalité d'oxyde d'étain coloré par des traces d'oxyde de cobalt. Le traitement de cette poudre brune par l'iodure d'ammonium, qui entraîne l'étain par volatilisation, permet d'en connaître la composition. De 2 % à 450°, le résidu d'oxyde d'étain atteint à 600°, 80 % du SnO_2 mis en jeu. Chauffé jusqu'à 950°, le résidu se transforme en orthostannate bleu vert ([1]) et en oxyde stannique. Le dépôt blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique contient 50 % de l'oxyde stannique initial. Dans ce cas, la formation de l'orthostannate s'est produite entre les oxydes en présence à 600°. La courbe d'analyse thermique différentielle du métastannate met bien en évidence l'apparition de cet orthostannate par un pic endothermique à 946°.

Le métastannate de *magnésium* se maintient stable jusqu'à 390°. Dès 450°, le sel chauffé contient de l'oxyde stannique libre (6,9 % à 450° et 7,1 % à 600°). La dissociation devient brutale entre 700 et 800°, puis reste constante entre 900 et 1050° et égale à 75 % de l'oxyde d'étain mis en jeu. Elle diminue ensuite à 67,5 % à 1200°; il n'y a pas encore mise en évidence de la transformation complète en orthostannate à cette température comme dans le cas du zinc et du cobalt. Cependant, la courbe d'analyse thermique différentielle du métastannate montre à 1026° un pic endothermique qui pourrait indiquer le début de la formation de l'orthostannate Mg_2SnO_4.

L'instabilité des métastannates sous l'action de la chaleur explique les échecs des auteurs, qui ont essayé pour les obtenir de chauffer à 1200° *des mélanges d'oxydes en proportion stœchiométrique.*

Spectres d'absorption infrarouge des métastannates entre 2 *et* 150 μ. — Nous avons enregistré les spectres d'absorption des métastannates, que nous avons obtenus, entre 15 et 50 μ à l'aide de deux spectromètres Perkin-Elmer, un double faisceau mod. 21 (prisme en CsBr) et un simple faisceau mod. 12 C (prisme en CsI). Pour la région entre 50 et 150 μ, nous avons utilisé le même spectromètre à réseau que précédemment ([1]).

Tous les métastannates étudiés montrent une seule forte région d'absorption entre 490 et 570 cm^{-1}, qui correspond à la vibration de valence de la liaison Sn—O. Pour les hydroxystannates on rencontre une telle

bande vers 520-545 cm^{-1} [1]. En dehors de cette région les spectres montrent seulement une bande faible vers 170 cm^{-1}, plus ou moins facile à observer pour certains d'entre eux.

Tableau des maximums d'absorptions relevés entre 15 *et* 150 μ (nombres d'ondes en cm^{-1}).

Cd	-	496	528	569	593	-	-
Zn	489	-	523	548	569	593	175
Cu	489	-	528	-	-	-	-
Ni	485	-	538	-	572	-	170
Co	-	513	-	559	-	-	170
Mg	-	-	533	-	569	-	170
Ca	489	-	-	550	-	-	?

L'extrême simplicité du spectre ne s'accorde pas avec l'existence dans le cristal d'ions isolés $SnO_3^=$ avec configuration plane ou pyramidale, car on devrait alors relever trois ou quatre régions d'absorption correspondant aux vibrations fondamentales actives en infrarouge. La présence de deux bandes seulement dans toute l'étendue du spectre suggère plutôt pour ces composés à l'état cristallin l'existence d'un réseau avec coordination octaédrique de l'étain, comme on le rencontre dans certains composés du germanium.

Cette hypothèse semble confirmée par les valeurs des fréquences. Une étude comparative des spectres connus pour les silicates, germanates et stannates cristallins montre, qu'en général, la fréquence de la vibration de valence X—O (X = Si, Ge et Sn) est nettement plus élevée dans le cas de la coordination 4 (tétraédrique) que dans le cas de la coordination 6 (octaédrique). Les résultats obtenus par Labbé [6] pour les germanates montrent, en effet, un abaissement net de la fréquence de la vibration de valence Ge—O, qui passe de 680 cm^{-1} dans les orthogermanates (coordination tétraédrique) à 530 cm^{-1} avec les composés où le germanium présente la coordination 6 (coordination octaédrique). Dans le cas des métastannates, que nous avons étudiés, la fréquence moyenne de la vibration Sn—O est assez basse pour s'accorder avec une coordination octaédrique, comme dans ces germanates.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. V. LORENZELLI, T. DUPUIS et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1057.
(2) J. A. HEDVALL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 96, 1916, p. 71.
(3) M. TOURNOUX et A. HARDY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 907 et 258, 1964, p. 1811.
(4) P. POIX et A. MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1653.
(5) W. COFFEEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1953, p. 207.
(6) J.-P. LABBÉ, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1822.

(*Laboratoire de Pédologie de la Faculté des Sciences de Poitiers* et *Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre Raman stimulé dans l'hydrogène et l'azote comprimés jusqu'à 500 kg/cm². Mise en évidence d'un spectre continu émis par divers gaz comprimés, à l'état pur ou en mélange avec un autre gaz, sous l'action de la lumière d'un laser.* Note (*) de MM. **Serge Dumartin**, **Boris Oksengorn** et **Boris Vodar**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a observé le spectre Raman stimulé dans l'hydrogène et l'azote comprimés jusqu'à 500 kg/cm², au moyen d'un faisceau de lumière donné par un laser déclenché et focalisé dans la cuve haute pression. On a mis en évidence l'existence d'un spectre continu intense dans quelques gaz monoatomiques ou diatomiques, comprimés à l'état pur ou en mélange. Dans l'hydrogène mélangé à d'autres gaz, les deux types de phénomène semblent liés : quand l'un est intense, l'autre devient faible ou disparaît. En outre l'intensité du spectre continu varie beaucoup avec la nature et la pression du gaz étudié. Ces résultats montrent que l'action d'un faisceau laser est complexe, et que les forces intermoléculaires interviennent d'une façon sensible sur le comportement des phénomènes étudiés.

Le spectre Raman stimulé a été étudié dans quelques gaz comprimés au moyen d'un laser déclenché d'une puissance nominale de 10 MW ([1]). Le montage expérimental utilisé est similaire à celui de Terhune et coll. ([2]) : il consiste en une cuve haute pression de longueur optique égale à 6 cm, comportant deux fenêtres dont l'une est en corindon et qui ont une ouverture de 20 mm de diamètre; cette cuve est placée devant le laser dont le faisceau est focalisé à l'intérieur de la cuve par une lentille de 4 cm de longueur focale, et la lumière sortant par la fenêtre de corindon est reçue sur la fente d'un petit spectrographe Hilger. On a utilisé des plaques photographiques Kodak du type I-O, ainsi qu'un filtre rouge placé devant la cuve haute pression pour éliminer la lumière du flash au xénon. L'observation est faite longitudinalement suivant la direction du faisceau laser. On s'est contenté pour l'instant de poursuivre les expériences à la température ambiante.

Dans l'hydrogène pur et comprimé entre 50 et 500 kg/cm², nous n'avons pu obtenir que la raie Stokes elle-même, ses multiples étant trop éloignés dans l'infrarouge; par contre nous avons observé six raies anti-Stokes dont les positions correspondent bien à la fréquence de la raie anti-Stokes elle-même, égale à celle de la vibration pure Q_1, ainsi qu'aux fréquences de ses cinq premiers multiples (*fig.* 1 *a*) [Terhune et coll. ([2]) n'ont trouvé que quatre raies anti-Stokes, probablement à cause de la puissance moindre de leur laser].

Par ailleurs, on voit sur la figure 1 *b* que ces raies se superposent à un léger fond continu. Mais dans certaines expériences nous avons observé un spectre continu intense avec peu de raies Raman (*fig.* 2). En outre, quand l'hydrogène est comprimé en mélange avec une certaine quantité d'un autre gaz, il apparaît aussi un spectre continu s'étendant jusqu'à 2 300 Å, limite de transparence de la fenêtre de corindon (*fig.* 3); lorsque la pression

d'hydrogène croît, ce spectre continu persiste jusqu'à la réapparition du spectre Raman stimulé, qui a lieu pour une pression limite dépendant un peu du gaz perturbateur (tableau I).

TABLEAU I.

Gaz perturbateur.	Pression du gaz perturbateur (kg/cm²).	Pression inférieure limite de l'hydrogène pour la réapparition du spectre Raman stimulé (kg/cm²).
He	20	160-180
Ar	20	180-200
D_2	20	100-120

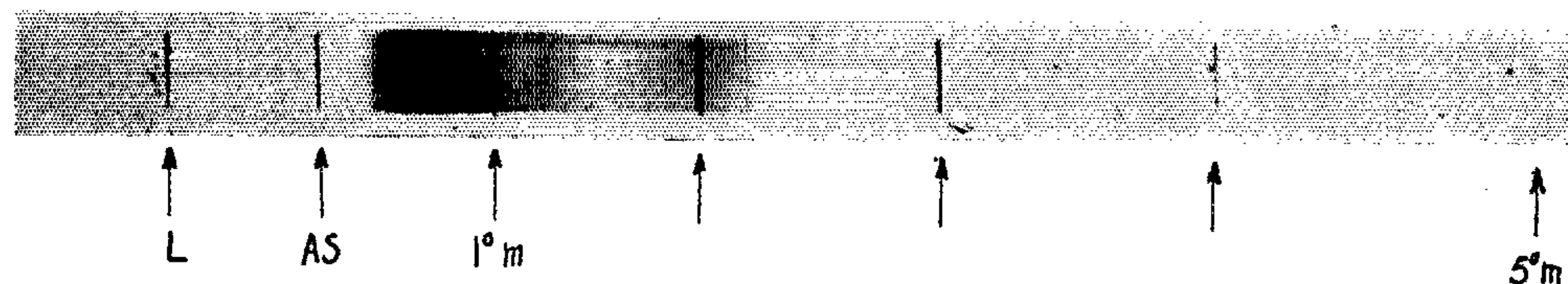


Fig. 1 *a*. — Spectre Raman stimulé dans l'hydrogène pur comprimé (P = 100 kg/cm²), sans filtre rouge.

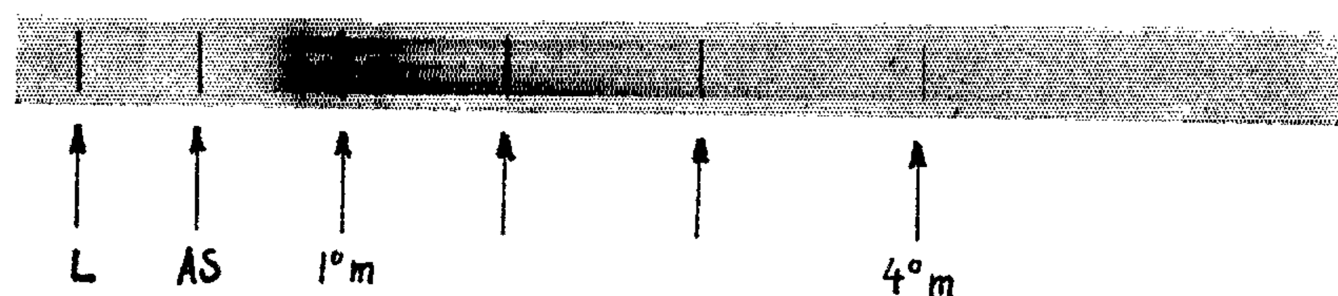


Fig. 1 *b*. — Spectre Raman stimulé intense et spectre continu faible dans l'hydrogène pur comprimé (P = 100 kg/cm²) avec filtre rouge.

Dans le cas de l'azote pur nous n'avons trouvé un spectre Raman stimulé qu'au-dessus de la pression de 250 kg/cm², et nous avons constaté que son intensité croît quand la pression augmente : ainsi, à 500 kg/cm², nous

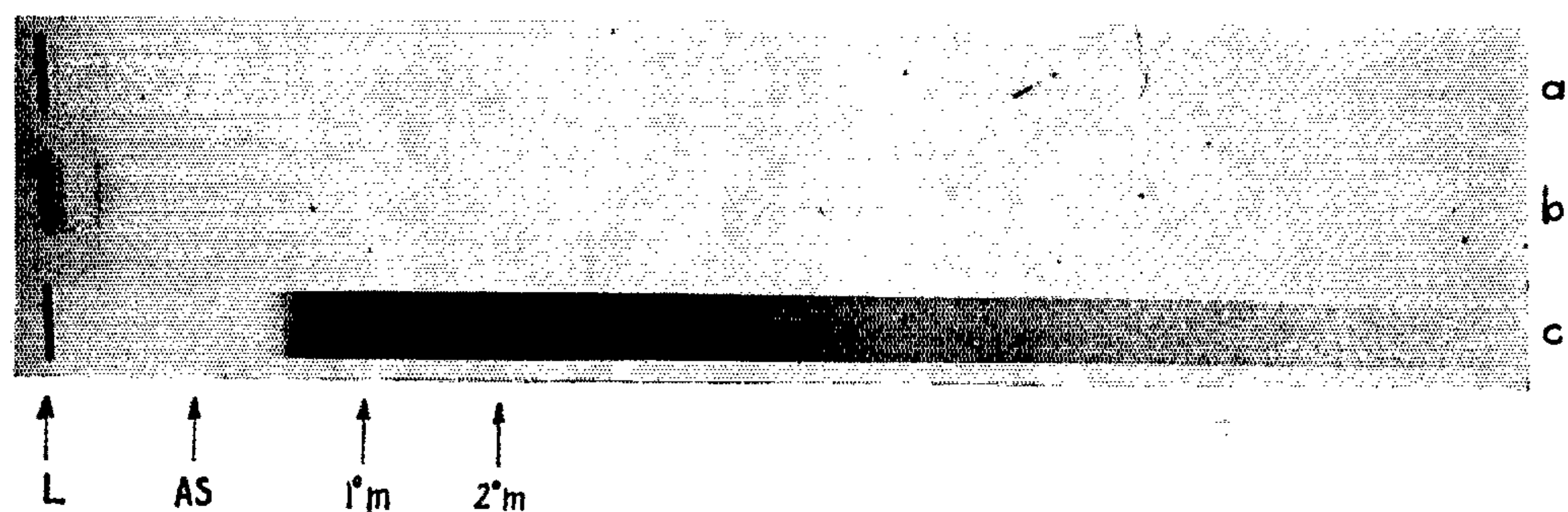


Fig. 2.

(*a*) Focalisation du faisceau dans la cuve sans hydrogène.
(*b*) Cuve pleine d'hydrogène pur comprimé (P = 100 kg/cm²) traversée sans focalisation.
(*c*) Cuve pleine d'hydrogène pur comprimé à P = 100 kg/cm² et focalisation dans la cuve du faisceau laser.

Spectre continu très intense et faible effet Raman stimulé.

observons cinq raies anti-Stokes (*fig.* 4), tandis que Terhune et coll. ([3]) n'en trouvent que quatre dans l'azote liquide. En outre, un spectre continu faible se superpose à ces raies, et devient intense à la pression de 150 kg/cm², alors que le spectre Raman stimulé n'est plus observable; enfin le spectre continu disparaît quand la pression tombe en dessous de 20 kg/cm².



Fig. 3. — Spectre continu dans un mélange d'hydrogène (P = 200 kg/cm²) et d'hélium (P = 50 kg/cm²).

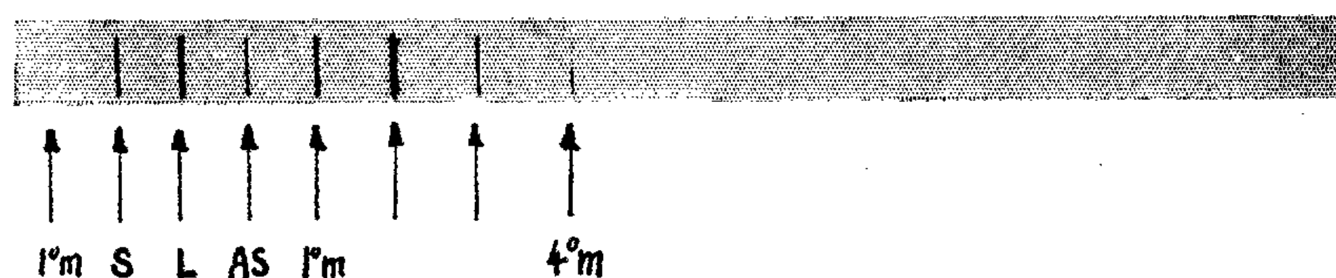


Fig. 4. — Spectre Raman stimulé dans l'azote pur comprimé à 500 kg/cm².

Le deutérium pur comprimé jusqu'à 500 kg/cm² ne présente pas de spectre Raman stimulé décelable; on n'observe qu'un faible fond continu à la pression la plus élevée.



Fig. 5. — Spectre continu et raies d'émission dans l'hélium pur comprimé à 50 kg/cm².



Fig. 6. — Spectre continu et raies d'émission dans l'argon pur comprimé à 5 kg/cm². Sur les figures : L signifie raie excitatrice du laser; S, raie Raman Stokes; AS, raie Raman anti-Stokes; 1° m, première raie multiple; 2° m, deuxième raie multiple; etc.

Dans l'hélium et l'argon purs comprimés on trouve aussi un spectre continu avec des raies superposées (*fig.* 5 et 6); toutefois le comportement de ces deux gaz n'est pas le même. En effet, avec l'hélium l'intensité du spectre continu est à peu près constante entre 100 et 400 kg/cm², tandis qu'elle baisse fortement au-dessous de 50 kg/cm² et devient prati-

quement nulle quand la pression du gaz est de l'ordre de quelques atmosphères.

Au contraire, l'argon donne un spectre continu dont l'intensité augmente quand la pression baisse de 200 à 5 kg/cm²; au-dessus de 200 kg/cm² on n'observe pratiquement plus de spectre continu.

Les résultats préliminaires présentés ci-dessus montrent que plusieurs phénomènes assez complexes prennent naissance en même temps dans les gaz comprimés, sous l'action d'un faisceau de lumière laser : en particulier l'intensité des raies Raman stimulées est très sensible à la présence d'un gaz étranger et se trouve liée à l'apparition et à la disparition des spectres continus.

Pour le premier de ces effets, il est nécessaire de considérer que les forces intermoléculaires jouent un grand rôle. En effet, les diverses théories proposées pour l'apparition des raies Stokes et anti-Stokes stimulées [(3), (4), (5)] montrent que la part de l'énergie du faisceau laser transférée sur les fréquences de ces raies est très sensible à l'environnement de la molécule diffusante.

Dans le cas de l'apparition du spectre continu il est pratiquement certain qu'on a affaire à une ionisation du gaz [on l'a en effet observé dans l'air ou dans un jet d'hélium (6)]. Le spectre continu ainsi que les raies seraient donc dus à la recombinaison des ions, laquelle dépend fortement de la nature et de la pression du gaz.

Enfin, une discussion plus approfondie sera donnée ultérieurement, à partir de résultats expérimentaux plus détaillés.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. Courrier, de la C. G. E., nous a apporté son aide dans le réglage du laser.

(2) R. W. Minck, R. W. Terhune et W. G. Rado, *Appl. Phys. Let.*, 3, 1963, p. 181.
(3) R. W. Terhune, Rapport non publié, 1963.
(4) E. Garmire, F. Pandarese et C. H. Townes, *Phys. Rev. Lett.*, 11, 1963, p. 160.
(5) G. Rivoire, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4001 et 4170.
(6) S. A. Ramsden et W. E. R. Davies, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 227.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Étude statistique des impulsions fournies par un photomultiplicateur.* Note (*) de MM. **François Roddier** et **André Roussin**, présentée par M. André Lallemand.

Un ensemble électronique capable de détecter et de compter les impulsions d'un photomultiplicateur a été utilisé au Service d'Aéronomie du C. N. R. S. La qualité des résultats a permis une étude statistique détaillée des impulsions fournies et de préciser le mécanisme de la multiplication des électrons par les dynodes.

Nous avons étudié un photomultiplicateur A. Lallemand 20 étages à photocathode Cs-Sb. Les impulsions anodiques sont dirigées vers un préamplificateur de charges, puis vers un amplificateur dont les caractéristiques sont :

— temps de résolution : 5.10^{-8} s;
— gain en tension : 10^{6};
— bruit rapporté à l'entrée du préamplificateur : 0,5 μV;
— linéaire à 1 % près, jusqu'à 100 V de sortie.

Les impulsions sont alors discriminées puis mises en forme pour le comptage qui est déclenché par une base de temps à quartz. Ce photomultiplicateur est éclairé par une lumière monochromatique ($\lambda = 4\,600$ Å) dont la stabilité en intensité est contrôlée par une seconde cellule.

Lorsqu'on refroidit le photomultiplicateur, dès —20°C, le logarithme du courant d'obscurité n'est plus inversement proportionnel à la température absolue (loi de Richardson), mais tend à se stabiliser aux environs d'une dizaine d'impulsions par seconde. Ce courant d'obscurité résiduel déjà observé par d'autres auteurs ([1]) ne semble donc pas provenir d'une émission thermique de la photocathode, comme nous allons le confirmer.

Nous avons d'abord étudié statistiquement la fréquence d'arrivée des impulsions, en portant sur un graphique, à temps de comptage égal, la fréquence d'observation d'un nombre d'impulsions donné. La figure 1 montre les profils résultants.

Le profil (*a*) correspond au cas d'une photocathode éclairée. La répartition est bien gaussienne, et l'écart quadratique moyen voisin de $\sqrt{n}$, n étant le nombre moyen d'impulsions observées. Il en est de même pour le courant d'obscurité d'une photocathode non refroidie dû essentiellement à des électrons thermiques émis au hasard. Le profil (*b*) représente, par contre, une statistique effectuée sur le courant d'obscurité résiduel (photocathode refroidie à —40°C). La répartition n'est plus gaussienne, et l'écart quadratique moyen est supérieur à $\sqrt{n}$. De nombreuses mesures ont confirmé la dissymétrie du profil (*b*). Ceci montre bien que ce courant résiduel n'est pas d'origine thermique.

Nous avons ensuite étudié statistiquement l'amplitude des impulsions fournies par le photomultiplicateur. Pour cela, nous avons utilisé un

discriminateur à pente très raide (incertitude sur le seuil : 2 %). Nous avons observé la variation du nombre d'impulsions comptées lorsqu'on déplace le seuil de discrimination. Nous avons distingué par différence les impulsions provenant du courant d'obscurité résiduel (photocathode

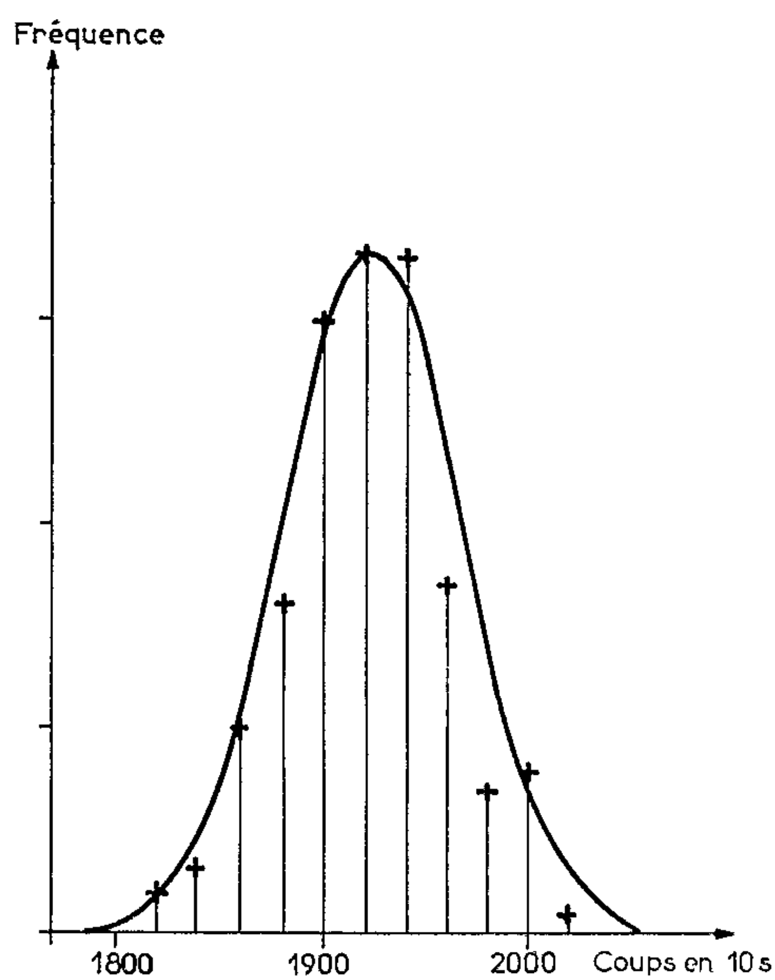


Fig. *a*.

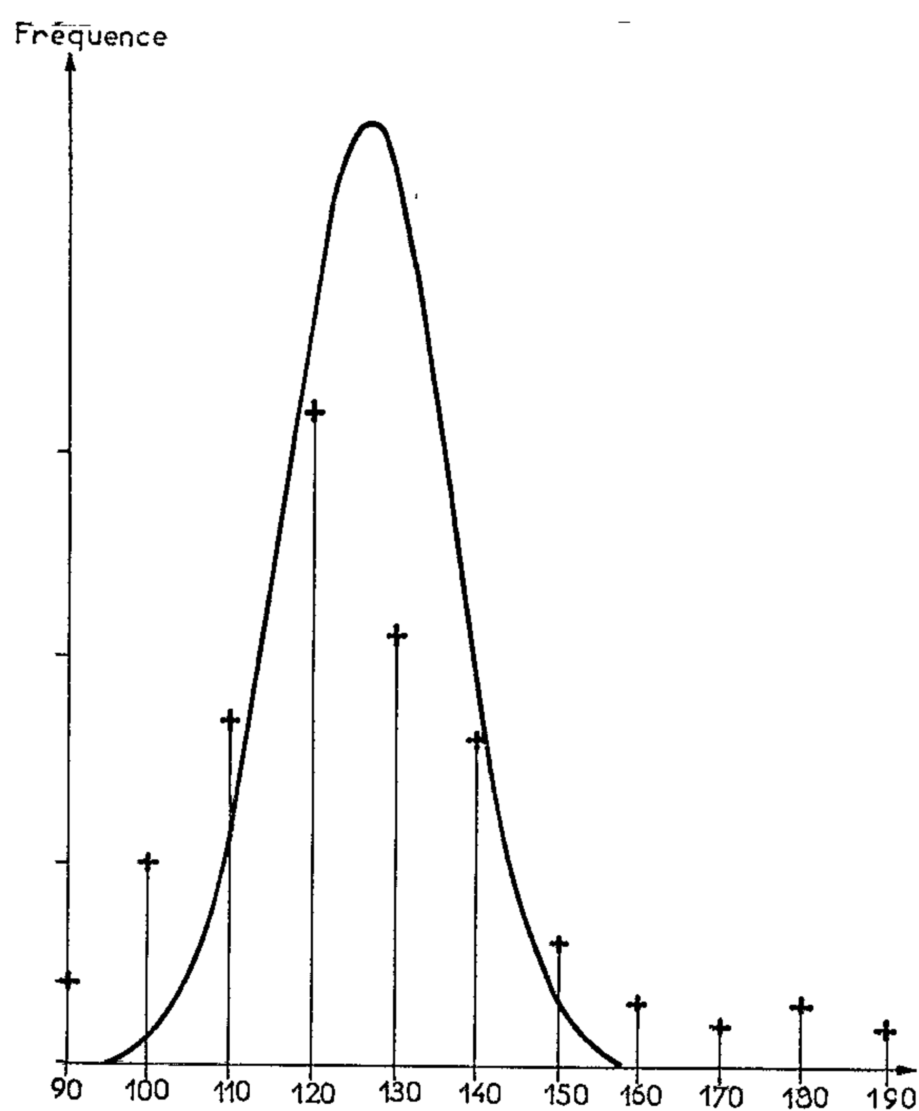


Fig. *b*.

Fig. 1. — Fréquence d'arrivée des impulsions comparée à la courbe de Gauss théorique : *a*, photomultiplicateur éclairé; *b*, photomultiplicateur refroidi à — 40°C, dans l'obscurité.

refroidie) et celles provenant d'un éclairement de la photocathode. Le signal correspondant aux photons croît avec l'abaissement du seuil, puis se stabilise. Par contre, le courant d'obscurité résiduel continue à croître. Il contient donc de nombreuses impulsions dont l'amplitude est plus faible que celle des impulsions dues aux photons et en partie discriminées (mais toutes intégrées par un électromètre qui indique un courant d'obscurité légèrement supérieur et très fluctuant). Ceci confirme encore que ce courant n'est pas d'origine thermique, car la répartition d'amplitude des impulsions serait identique à celle observée dans le cas des photons. Il est

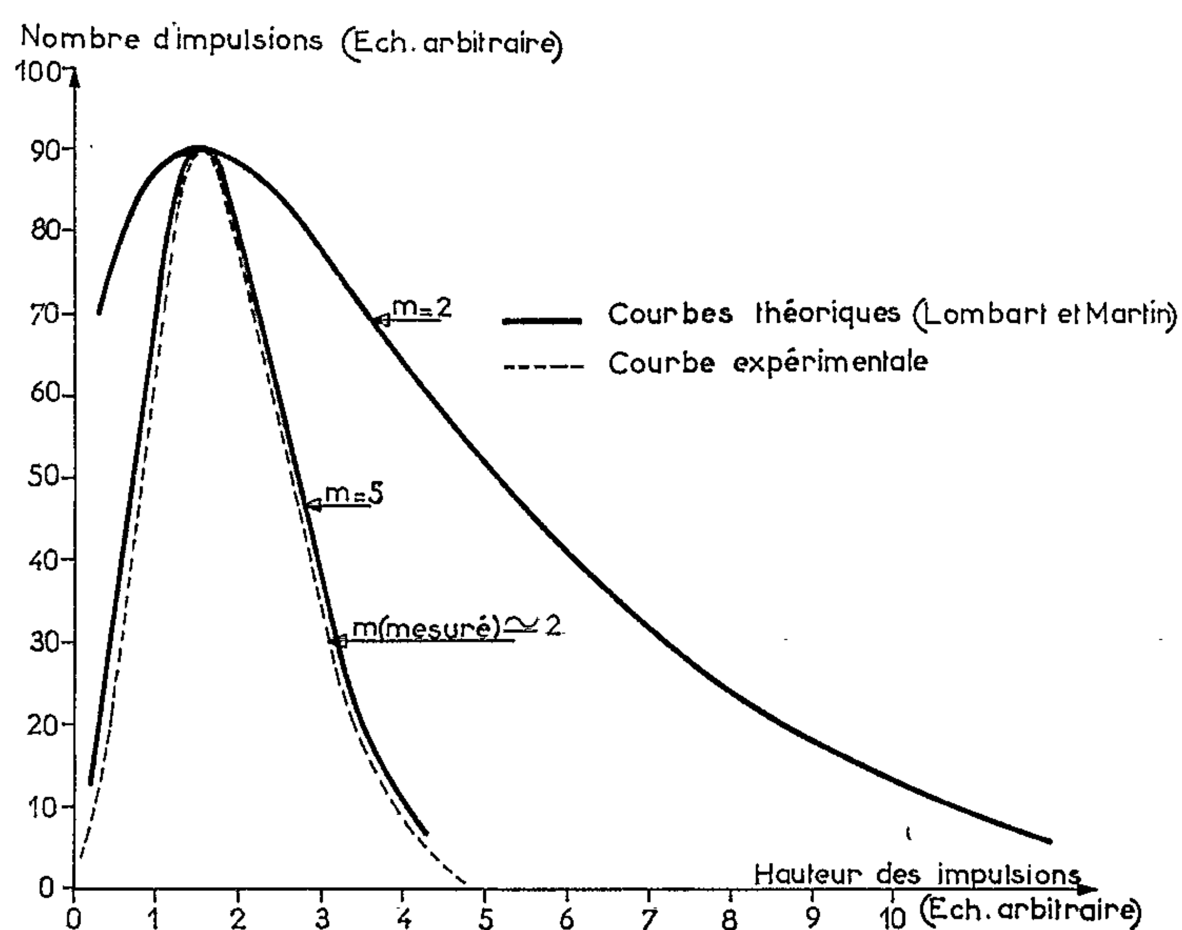


Fig. 2. — Répartition en amplitude des impulsions.

fort probable que la conductivité à la surface du verre est responsable de ce courant d'obscurité irréductible, et fluctue suffisamment pour déclencher le comptage.

Nous avons tracé la courbe donnant le nombre d'impulsions dues à des photons en fonction des différentes valeurs du seuil de discrimination. Le fait, qu'en abaissant ce seuil, la courbe atteigne un palier, prouve que nous observons alors tous les électrons émis par la photocathode. La dérivée de cette courbe indique le nombre d'impulsions de hauteur donnée que nous avons porté sur la figure 2 (courbe expérimentale). Le calcul théorique de la courbe 2 a déjà été fait dans l'hypothèse que chaque dynode a un gain identique m et que l'émission suit une loi statistique de Poisson ([2]). On voit, sur la figure 2, que la courbe calculée pour $m = 5$ se rapproche assez bien de la courbe expérimentale. Cependant, le gain moyen par dynode correspondant à notre courbe expérimentale (calculé en comparant le nombre d'impulsions observées à l'intensité lue sur un électromètre) était de l'ordre de $m = 2$. Nous avons porté sur cette figure 2 la courbe théorique calculée pour $m = 2$, dont le profil est nettement plus étalé.

Des écarts par rapport aux courbes théoriques, quoique plus faibles, ont déjà été signalés dans le cas des photomultiplicateurs 56 AVP (³). Nous pensons cependant que la multiplication des électrons par les dynodes suit bien une loi de Poisson et qu'il faut chercher l'explication de cette divergence dans le fait que quelques électrons peuvent franchir une ou plusieurs dynodes sans multiplication auquel cas ils sont de nouveau accélérés et récupérés avec une énergie plus grande par la dynode suivante. Tout se passe alors comme si le nombre effectif de dynodes était plus faible, et le gain apparent plus élevé par dynode. Si $m = 5$ est le gain apparent par dynode fictive, le nombre n^* de dynodes fictives est donné par

$$n^* \log 5 = 20 \log 2, \qquad \text{d'où} \quad n^* = 8,5.$$

Notre photomultiplicateur à 20 étages se comporte donc comme un photomultiplicateur à environ huit ou neuf étages, alimenté sous une différence de potentiel élevée entre dynodes avec l'avantage que, cette différence de potentiel étant répartie sur un nombre plus élevé de dynodes, les courants de fuite (c'est-à-dire le courant d'obscurité résiduel) sont très faibles (12 coups/s pour une détection quasi complète des électrons émis par la cathode).

Ces résultats montrent tout l'intérêt de la détection d'un signal par comptage, lorsqu'on peut effectivement compter toutes les impulsions correspondant aux photoélectrons. L'amplification par émission secondaire suivie d'une amplification bien adaptée et d'un comptage peut, en effet, restituer intégralement l'information correspondant aux électrons primaires, comme l'ont montré les statistiques obtenues.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(¹) J. P. Rodman et H. J. Smith, *Appl. Opt.*, 2, 1963, p. 181.
(²) F. J. Lombard et F. Martin, *Rev. Sc. Instr.*, 32, 1961, p. 200.
(³) M. Brault et C. Gazier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1241.

(*Service d'Aéronomie du C. N. R. S., réduit de Verrières, Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise.*)

LUMINESCENCE. — *Thermoluminescence de l'oxyde de calcium excité par les rayons γ à basse température.* Note (*) de MM. **Joseph Janin** et **Laurent-Marcel Schwartz**, transmise par M. Georges Déjardin.

L'oxyde de calcium était préparé par calcination à 1200°C, pendant 2 h, du mélange de carbonate de calcium très pur et d'un sel de l'activateur (dont la teneur est indiquée plus loin entre parenthèses). Les investigations ont porté sur des échantillons activés au plomb, au manganèse, à l'antimoine et au bismuth. On exposait au rayonnement d'une source de ^{60}Co, pendant une durée variant de 30 mn à 6 h, la poudre enfermée dans un tube d'aluminium plongé dans l'azote liquide. Les doses utilisées étaient comprises entre 1,2 et 14,4 Mrad (pour l'oxyde non activé, la saturation de la thermoluminescence se manifestait à partir de 1,5 Mrad environ). Le produit était ensuite chauffé de — 190 à + 350°C à la vitesse constante de 1°/s. Le rayonnement émis alors par la poudre agissait directement sur un photomultiplicateur (R. C. A. 1 P 28 ou E. M. I. 6256 S) muni de filtres convenables, ou était analysé à l'aide d'un monochromateur de grande ouverture auquel était associé le photomultiplicateur.

Produit activé au plomb (0,55 %, proportion trouvée après cuisson). — La courbe *a* de la figure 1, qui représente l'intensité de la thermoluminescence en fonction de la température, présente un seul maximum vers 60°C. Elle diffère assez peu de celle qu'on obtient en excitant préalablement le produit par l'ultraviolet : le tracé *b* de la figure 1 correspond à un échantillon placé pendant 15 mn à 25 cm d'une lampe à mercure de 125 W à haute pression et à enveloppe de quartz; les intensités sont du même ordre dans les deux cas. On a déterminé la répartition de l'énergie en opérant à la température pour laquelle l'émission est la plus intense; la courbe obtenue est identique à celle qui a été trouvée par Crozet [1] dans son étude de la fluorescence ultraviolette de la chaux activée au plomb.

Produit activé au manganèse (0,2 %). — La thermoluminescence observée après l'irradiation γ évolue conformément à la courbe *a* de la figure 2, tandis que la courbe *b* correspond à un échantillon de même nature excité, dans les conditions indiquées ci-dessus, par les radiations ultraviolettes de la lampe à mercure. Ainsi, l'action du rayonnement γ fait disparaître complètement le dernier maximum vers 194°C et exalte fortement celui qui le précède, au voisinage de 128°C. La poudre préalablement exposée à ce rayonnement n'est plus luminescente après avoir été portée à 350°C; si on l'excite ensuite par l'ultraviolet à — 190°C, la nouvelle courbe de thermoluminescence obtenue (tracé *c* de la figure 2) diffère considérablement des deux précédentes; elle présente seulement trois maximums peu accentués vers — 164, + 128 et + 260°C, la dernière de ces tempé-

ratures correspondant sensiblement à une double inflexion de la courbe *b*. La lumière émise au cours de l'échauffement après excitation γ est orangée; sa distribution spectrale énergétique, qui a été déterminée à 90°C environ, est semblable à celle qui, d'après Crozet [1], caractérise la fluorescence de l'oxyde de calcium activé au manganèse.

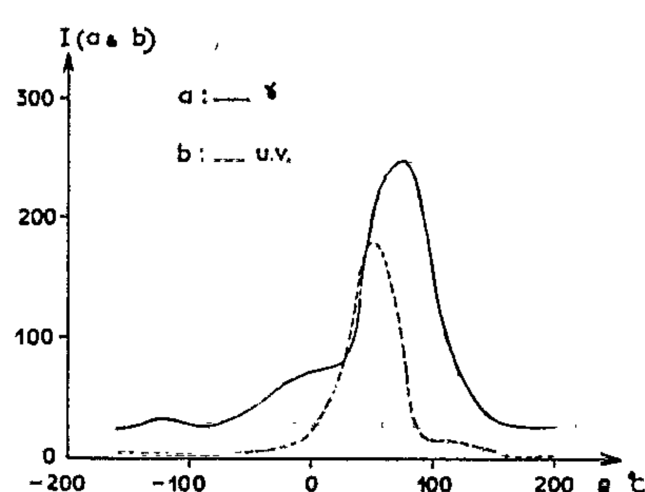


Fig. 1.

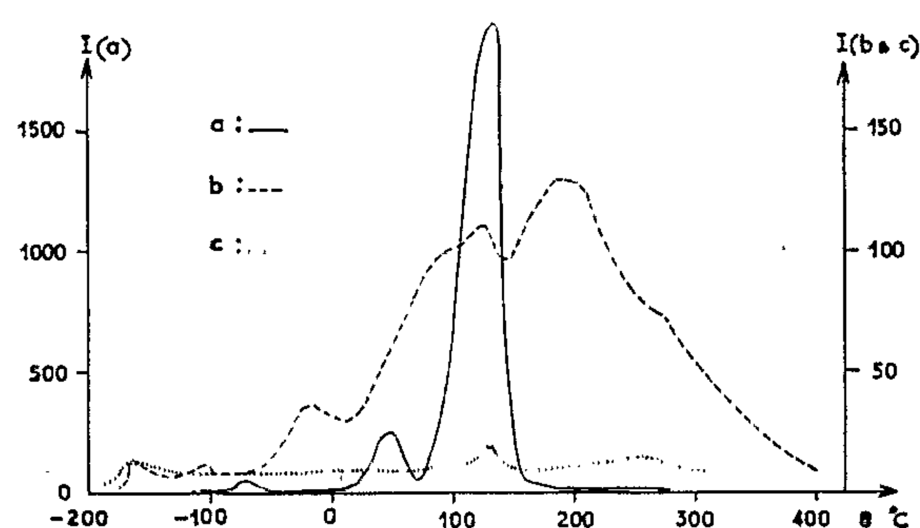


Fig. 2.

Produit activé à l'antimoine (0,2 %). — Les trois courbes *a*, *b* et *c*, obtenues dans les mêmes conditions que pour la substance précédente, font l'objet de la figure 3. Celle-ci montre que les maximums apparaissent à des températures peu différentes, mais que leur amplitude est, dans le

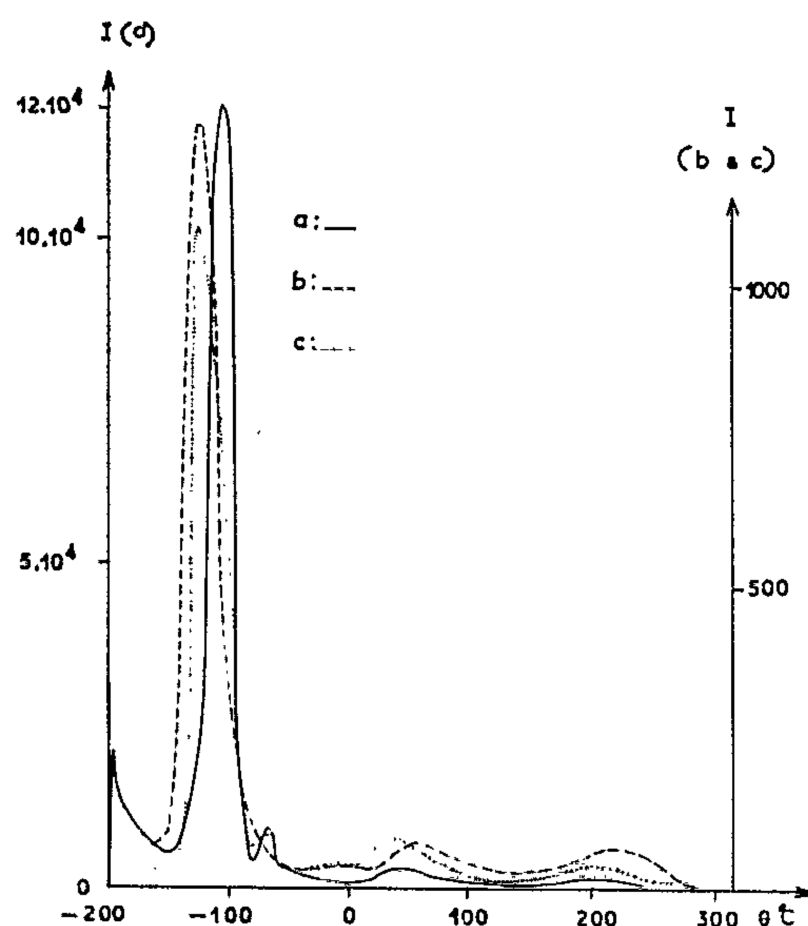


Fig. 3.

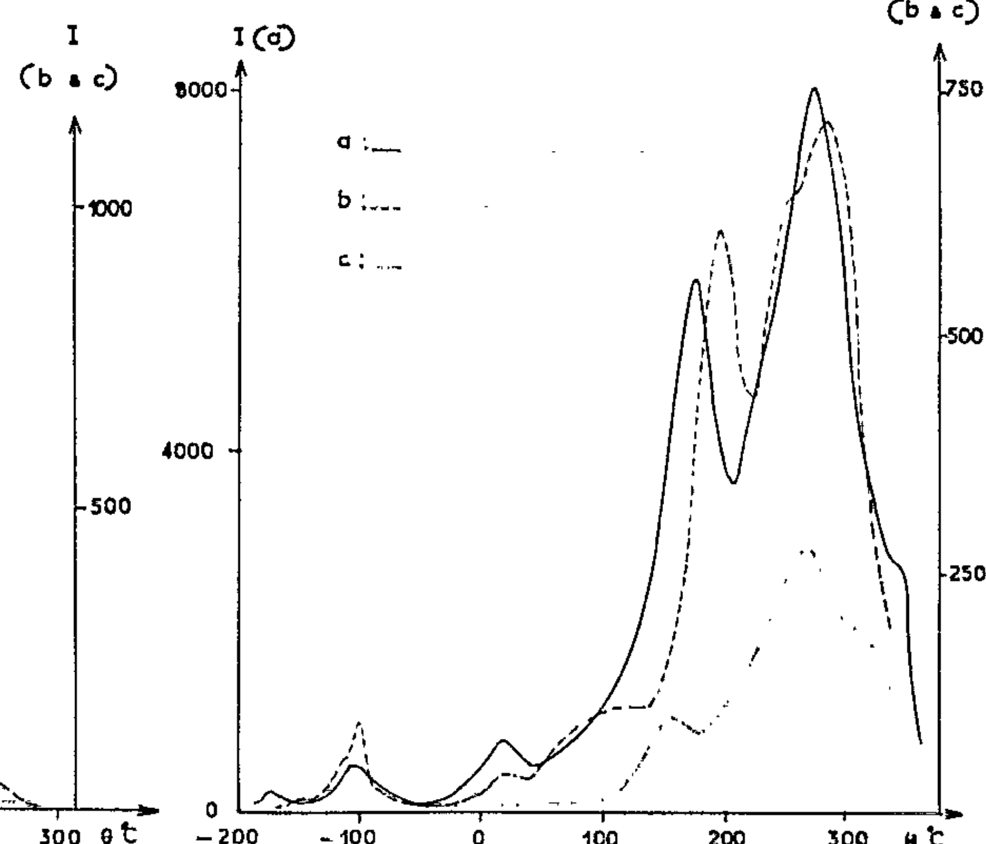


Fig. 5.

cas de l'excitation γ, environ 100 fois plus grande qu'avec les radiations ultraviolettes. L'émission observée après l'irradiation γ est très intense vers — 100°C; sa couleur est verte et sa distribution spectrale énergétique, relevée à cette température, est représentée par la courbe de la figure 4. Les maximums vers 5 500 et 6 000 Å sont voisins des bandes 5 580 et 6 100 Å

observées en fluorescence par Ewles et Lee ([2]); par contre, la troisième bande signalée par ces auteurs vers 4 900 Å n'apparaît pas en thermoluminescence.

Produit activé au bismuth (0,36 %). — Une étude absolument analogue a permis de tracer les courbes *a*, *b* et *c* de la figure 5, qui présentent les mêmes maximums, à l'exception d'un seul vers — 170°C, absent dans le cas de l'excitation ultraviolette. La répartition de l'énergie dans le spectre de la thermoluminescence (émission de couleur violacée) a été déterminée à des températures différentes, sans trop s'écarter des principaux maximums, et comparée à celle du rayonnement de fluorescence. Les courbes de la figure 6, semblables à celle de Ewles et Curry ([3]) pour la fluorescence à 20°C, montrent que les deux distributions ne diffèrent guère à la même température.

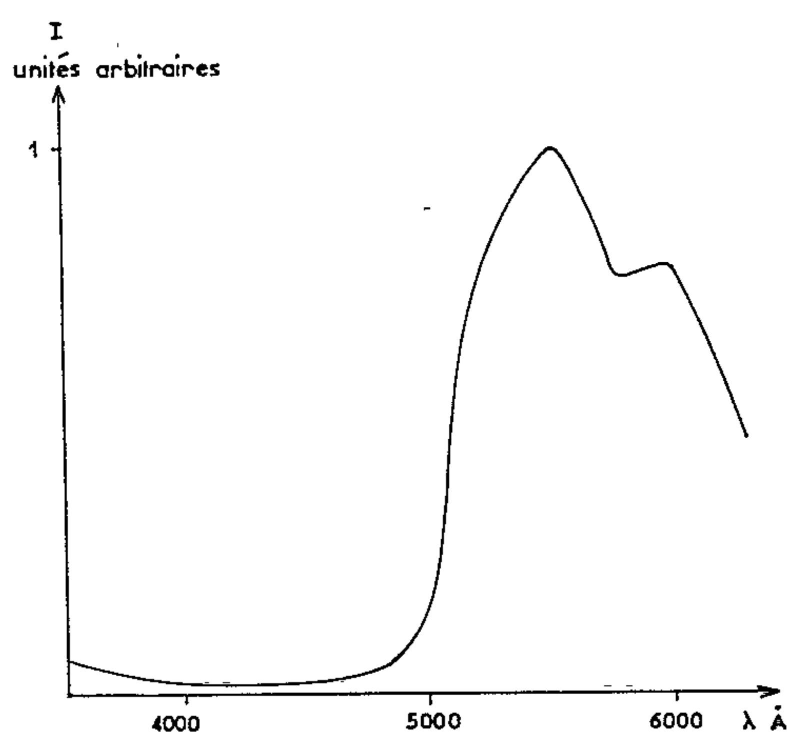


Fig. 4.

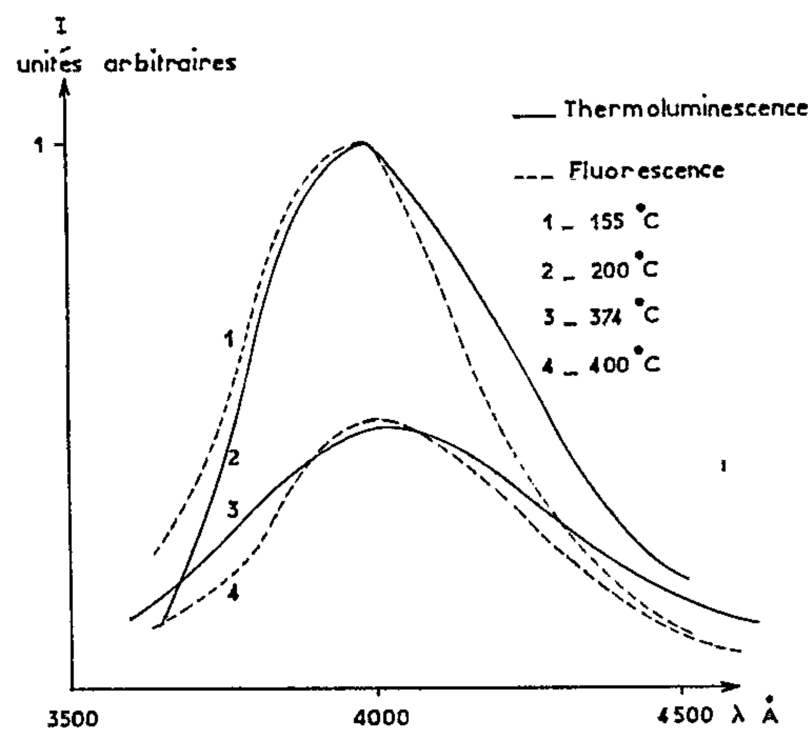


Fig. 6.

L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° Les niveaux de pièges se manifestant en thermoluminescence après excitation γ interviennent aussi, pour la plupart, lorsque le produit est excité par l'ultraviolet. L'irradiation γ ne donne donc pas naissance, du moins dans une proportion importante, à des pièges différant, par leur nature, de ceux qui préexistent dans le cristal.

2° Les intensités de la thermoluminescence de CaO (Pb) sont du même ordre pour les deux modes d'excitation (rayons γ ou radiations ultraviolettes), bien que les mécanismes électroniques soient vraisemblablement différents (formation de paires électron-trou dans le premier cas, excitation ou ionisation directe des centres luminogènes dans le deuxième). Ce résultat paraît s'accorder avec une hypothèse suivant laquelle les centres Pb sont larges et les pièges leur sont associés [([1]), ([2])].

3° En revanche, la forte luminescence observée, avec les rayons γ, pour les échantillons activés au manganèse, à l'antimoine et au bismuth,

prouve que, dans ces conditions, le remplissage des pièges est quasi total, alors qu'il n'en est pas ainsi lorsque l'excitation est produite par les radiations ultraviolettes; il est possible que, dans ce dernier cas, le nombre des centres ionisés soit faible et que seuls les pièges proches de ces centres soient garnis.

4° La disparition des pièges les plus profonds du produit CaO (Mn), sous l'action des rayons γ, et l'affaiblissement des maximums de la thermoluminescence observée en excitant de nouveau par l'ultraviolet l'échantillon préalablement irradié et réchauffé, peuvent s'expliquer en admettant que les pièges précités sont constitués par des ions manganèse de valence supérieure à 2, qui seraient réduits à l'état divalent par le rayonnement γ.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J. Janin et A. Crozet, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 91 S; A. Crozet, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1954.

(2) J. Ewles et N. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 403.

(3) J. Ewles et C. Curry, *Proc. Phys. Soc.*, A, 63, 1950, p. 710.

(*Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon*
18, *quai Claude-Bernard, Lyon*, 7e,)

LUMINESCENCE. — *Quelques aspects de la luminescence des complexes donnés par le bromure de manganèse avec les bromhydrates d'amine* [1]. Note (*) de M. **Hugues Payen de la Garanderie**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le bromure de manganèse donne avec les bromhydrates d'amine des complexes luminescents. Les caractéristiques de leur émission lumineuse sont analogues à celles des complexes au chlore homologues : ce résultat tient à l'analogie de leur structure chimique.

Dans des Notes précédentes [[2], [3]], il a été montré que le chlorure de manganèse Cl_2Mn donne, avec les chlorhydrates d'amine Am Cl H, des complexes luminescents. Des corps de formules Cl_2Mn, Am Cl, OH_2, avec $n = 0$ ou 1, sont roses à luminescence rose. Des corps de formules Cl_2Mn, 2 Am Cl H sont verts à luminescence verte, si l'azote de l'amine fait partie d'un cycle; pour les autres amines ces derniers sont roses. Les complexes à la pyridine ont été particulièrement étudiés [4]. Nous montrons ici que le brome peut remplacer le chlore en donnant des complexes homologues à luminescence semblable. Comme pour le chlore, les déclins sont exponentiels et les spectres présentent une seule bande d'émission visible.

Préparation des complexes manganèse amines au brome. — 1° *Complexes de formules* Br_2Mn, 2 Am Br H. — On s'est intéressé au seul cas où l'azote fait partie d'un cycle. Il suffit de dissoudre, dans un peu d'eau distillée, les quantités stœchiométriques de bromure de manganèse et de bromhydrate d'amine en ajoutant un excès d'acide bromhydrique. En concentrant la solution par ébullition, puis en refroidissant, les aiguilles jaune vert se déposent; on les sépare par filtration. Nous avons ainsi préparé les complexes à la pyridine et à la pipéridine.

2° *Complexe de formules* Br_2Mn, AmBrH, $n OH_2$ *avec* $n = 0$ ou 1. — Dans le cas des amines aliphatiques comme l'éthylamine, on dissout dans l'eau les quantités stœchiométriques des corps, en mettant un excès d'acide bromhydrique. On concentre par ébullition; par refroidissement se déposent les cristaux luminescents roses.

Dans le cas de la pyridine, il est nécessaire d'évaporer la solution des composants en proportion convenable entre 70 et 90°C et de mettre un large excès d'acide bromhydrique. Au-dessus et au-dessous de ces températures c'est le complexe vert qui se forme spontanément.

Toutes ces substances s'hydratent et s'oxydent facilement; elles doivent être conservées en tube scellé.

Principaux paramètres de la luminescence des complexes manganèse-amines au brome. — Nous donnons, dans un tableau comparatif,

pour les quatre complexes au brome que nous avons préparés et les composés homologues au chlore : la durée de vie τ exprimée en millisecondes, la longueur d'onde du maximum du spectre λ_m en microns, et la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission L en microns. Ces grandeurs ont été mesurées à la température ordinaire (20°).

Formules des complexes.	τ (ms).	λ_m (μ).	L (μ).
$MnBr_2$, 2 (C_5H_5N, BrH)	0,275	0,520	0,047
$MnCl_2$, 2 (C_5H_5N, ClH)	0,845	0,523	0,058
$MnBr_2$, 2 ($C_5H_{10}NH$, BrH)	0,373	0,530	0,057
$MnCl_2$, 2 ($C_5H_{10}NH$, ClH)	2,80	0,535	0,079
$MnBr_2$, (C_5H_5N, BrH)	0,310	0,635	0,090
$MnCl_2$, (C_5H_5N, ClH)	0,029	0,650	0,094
$MnCl_2$, (C_5H_5N, ClH, OH_2)	0,22	0,632	0,086
$MnBr_2$, ($C_2H_5NH_2$, BrH)	0,203	0,607	0,124
$MnCl_2$, ($C_2H_5NH_2$, ClH	0,26	0,605	0,125

Les valeurs mentionnées dans ce tableau pour les durées de vie des produits roses ne sont qu'une indication. En effet, suivant le degré d'hydratation de ceux-ci, et par suite selon le mode de préparation, les durées de vie peuvent varier de façon importante. On avait déjà constaté, dans les complexes roses au chlore et à la pyridine, que la durée de vie était grandement augmentée par la présence d'eau dans la molécule. Les durées de vie des produits verts diminuent, quand on passe du chlore au brome. Les durées de vie à — 196°C ont les valeurs suivantes :

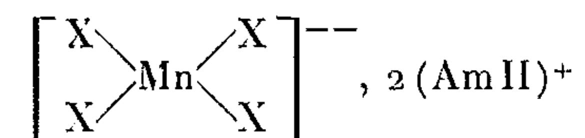
	τ (ms).
$MnBr_2$, 2 (C_5H_5N, BrH)	0,350
$MnCl_2$, 2 (C_5H_5N, ClH)	3,78
$MnBr_2$, 2 ($C_5H_{10}NH$, ClH)	0,373
$MnCl_2$, 2 ($C_5H_{10}NH$, ClH)	4,1
$MnBr_2$, (C_5H_5N, BrH), $n OH_2$	0,417

On voit qu'elles sont plus grandes que les valeurs à la température ordinaire, sauf pour le produit vert au brome et à la pipéridine, où ces deux valeurs sont les mêmes. Ces faits résultent de la loi de Perrin et montrent que ces complexes ne renferment pas de piège.

La longueur d'onde du maximum de la bande d'émission se déplace légèrement vers les courtes longueurs d'onde, quand on passe du chlore au brome. Le corps rose à la pyridine et au brome ferait exception pour les raisons indiquées plus haut. Ce faible écart signifie que les transitions optiques sont internes à l'ion Mn^{++} et que les niveaux d'énergie entrant en jeu sont les mêmes. On sait que dans l'état excité, il y a retournement d'un des cinq spins parallèles de l'ion Mn^{++}.

Les largeurs de bande des bromures verts sont plus courtes que celles des chlorures verts correspondants. Elles sont du même ordre pour les

sels roses. Pour les sels verts, le manganèse est tétracoordonné; pour une amine Am on a des formules du type



Pour les sels roses on a une formule analogue à celle d'un sel double :



On conçoit alors aisément que l'influence de l'halogène sur la position et la largeur du spectre, ainsi que sur les durées de vie, soit plus grande pour les sels verts que pour les roses.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de MM. Porte, Pannel et Douau.

(2) S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2047. K. Nikolitch, H. Payen de la Garanderie et S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4143.

(3) H. Payen de la Garanderie, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2739.

(4) H. Payen de la Garanderie, *Thèse*, Paris, 1963 (*Ann. Phys.*, 1964).

(*Laboratoire de Luminescence, 12, rue Cuvier, Paris, 5e*).

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Émission stimulée à 6111 Å dans le benzoylacétonate d'europium activé au sodium.* Note (*) de MM. **Yves Meyer**, **Raymond Astier** et **Jacques Simon**, présentée par M. Alfred Kastler.

Un nouveau benzoylacétonate d'europium contenant un atome de sodium a été isolé et étudié en luminescence. Ses caractéristiques spectroscopiques ont permis d'obtenir l'effet laser à 6111 Å dans une solution organique refroidie à — 140°C.

Il a été montré dans notre laboratoire ([1]) que les raies de luminescence du benzoylacétonate d'europium à trois ligandes $B_3Eu(B = C_6H_5COCHCOCH_3)$ en solution pouvaient être affinées par l'addition de benzoylacétonate de sodium BNa. Cette action est attribuée à la variation du champ moléculaire sur l'ion europium consécutive à la modification de la structure de la molécule.

La présente Note décrit le nouveau chélate qui, après avoir été isolé à l'état cristallisé, a permis d'obtenir l'émission stimulée en solution. L'analyse pondérale conduit à lui attribuer la formule B_4EuNa. Ce composé peut être obtenu par addition dans une solution alcoolique de B_3Eu d'une quantité équivalente à 5 BNa. Le précipité obtenu est filtré et lavé. La synthèse directe est également possible avec un excès suffisant de BNa.

L'effet laser a été obtenu pour la première fois dans un chélate par Lempicki et Samelson ([2]) à 6131 Å avec un produit préparé avec un grand excès de réactifs (benzoylacétone, pipéridine), ce qui conduit au chélate à quatre ligandes : B_4EuP (avec fixation d'une molécule de pipéridine). Le mécanisme de transfert d'énergie qui alimente le niveau émetteur $^5D_0$ de l'ion europium semblait devoir être facilement étendu à de nombreux autres ligandes. Il en est bien ainsi pour l'émission spontanée. Par contre, de nombreuses difficultés encore mal définies sont rencontrées dans la réalisation d'un laser à chélates fonctionnant à une autre longueur d'onde.

Luminescence de B_4EuNa. — La fluorescence de la poudre à 77°K est essentiellement constituée d'une *seule* raie très fine ($\Delta\lambda = 1,5$ Å) et très intense à 6111 Å (*fig.* 1 *a*).

Le B_4EuNa est peu soluble dans l'alcool. Il est possible cependant d'obtenir une solution limpide de concentration $\sim 0,02$ M par dissolution préalable dans la diméthylformamide, puis en diluant 10 fois avec le mélange éthanol-méthanol. Le spectre de luminescence dans ce solvant obtenu à 77°K par excitation en lumière de Wood est donné sur la figure 1 *b*. La raie à 6111 Å est encore assez fine : 8 Å.

Les durées de vie apparentes du niveau $^5D_0$ sont plus longues que dans le cas de B_4EuP indiquant une désactivation non radiative réduite, donc un meilleur rendement de luminescence :

Durée de vie des benzoylacétonates d'europium en millisecondes.

		300°K.	77°K.
B_4EuP.	Poudre	0,58	0,56
	Solution EtOH-MeOH	0,19	0,44
B_4EuNa.	Poudre	0,83	0,80
	Solution DMF.EtOH-MeOH	0,23	0,67

ÉMISSION STIMULÉE. — *Montage expérimental.* — Nous avons utilisé une cavité cylindrique de diamètre 4 mm constituée par deux pistons mobiles dont les extrémités en regard sont concaves (R = 30 mm), polies et recouvertes de couches multidiélectriques. La contraction du liquide avec l'abaissement de température est ainsi possible sans diminution de

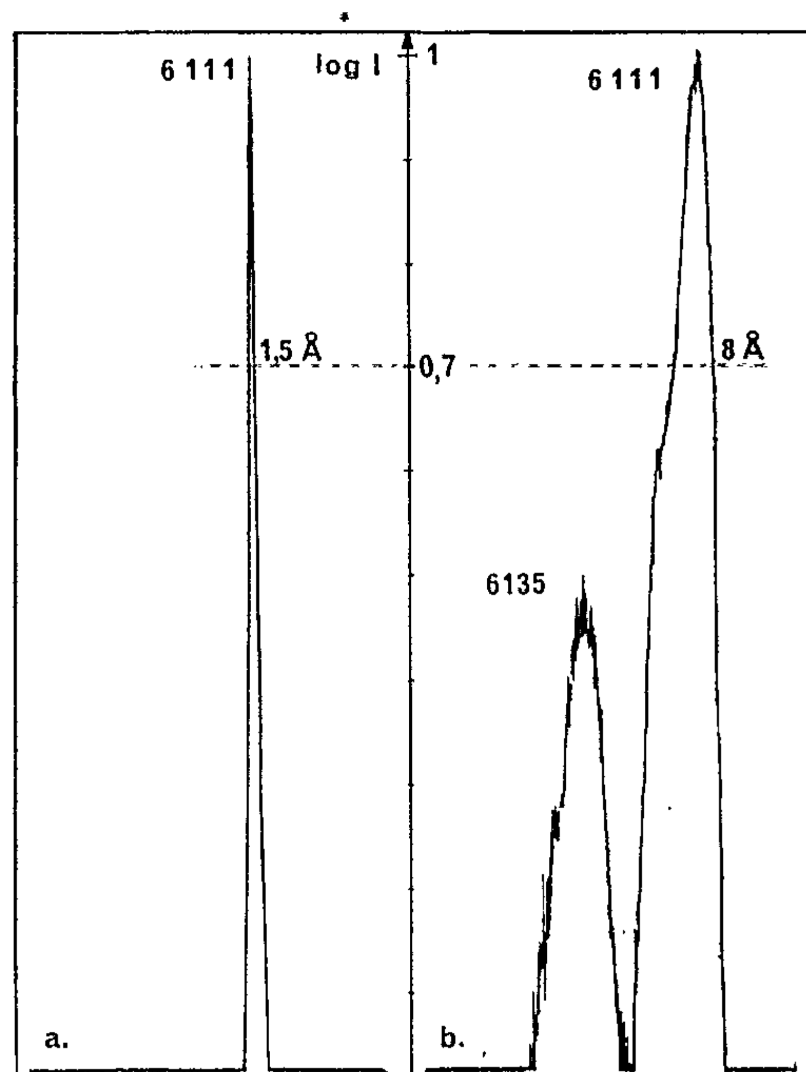


Fig. 1. — Enregistrement direct des fluorescences au Cary 14 (photomultiplicateur 1P 28).
(*a*) Poudre B_4EuNa à 77°K (fente spectrale : 0,4 Å).
(*b*) B_4EuNa en solution 0,02 M dans un mélange diméthylformamide-éthanol-méthanol (2 : 15 : 5) à 77°K (fente spectrale : 1 Å).
L'échelle d'intensité est arbitraire.
La fluorescence est en réalité plus intense en poudre qu'en solution.

la qualité optique de la cavité. A froid, la cavité a environ 30 mm de longueur. L'ensemble est refroidi par circulation d'azote gazeux froid. L'excitation est obtenue par un tube éclair au xénon en hélice filtré par un verre bleu. La lumière émise dans l'axe de la cuve tombe sur la fente d'un monochromateur, puis est reçue par un photomultiplicateur 150 UVP.

Résultats. — Ce dispositif nous a permis d'obtenir l'effet laser à 6131 Å avec le chélate B_4EuP étudié par Lempicki et Samelson (³) avec des énergies minimales de l'ordre de 400 J.

Avec le chélate au sodium B_4EuNa dans le solvant indiqué ci-dessus à — 140°C, avec une concentration à cette température de $1,4.10^{19}$ atomes d'Eu/cm^3, l'émission stimulée a été observée avec des énergies minimales de l'ordre de 1000 J (*fig.* 2).

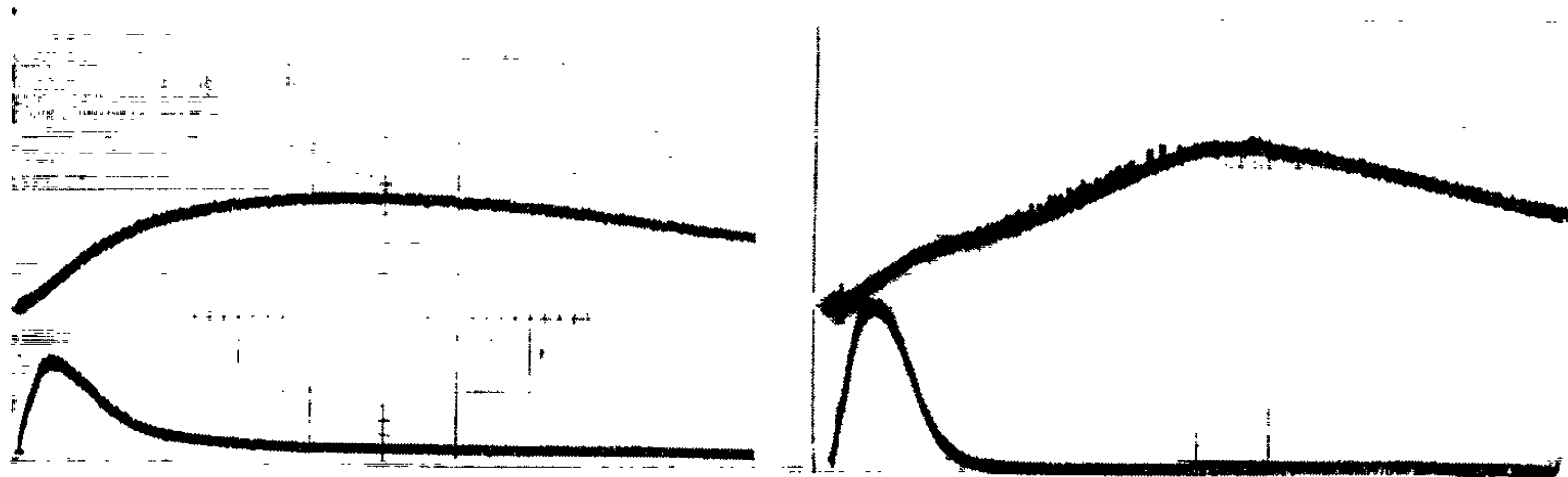


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

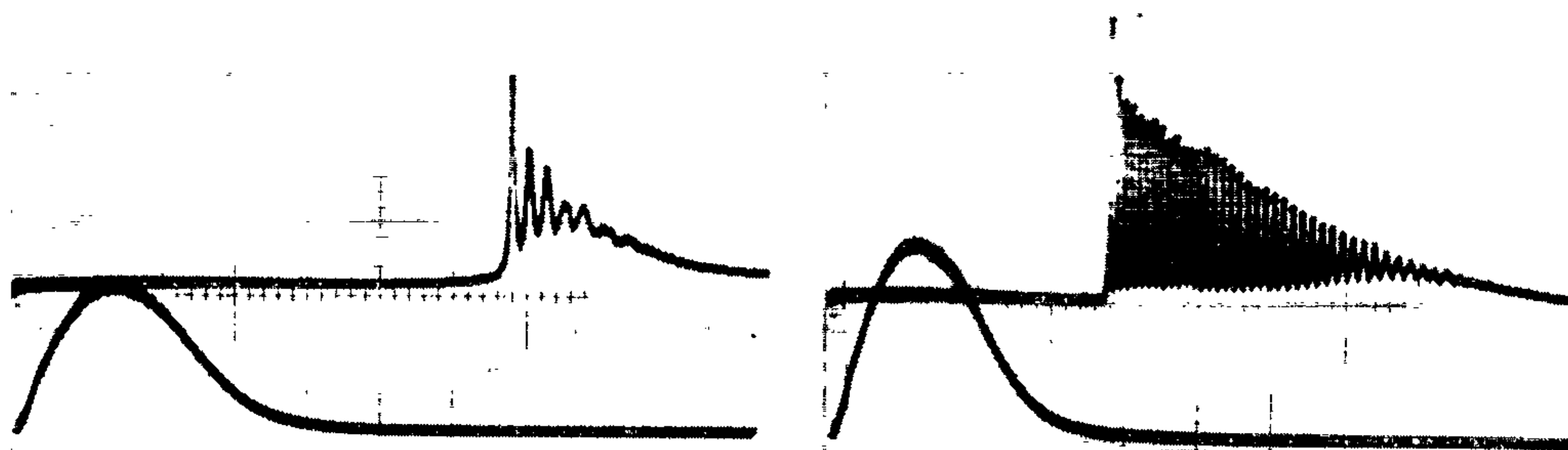


Fig. 2 *c*. Fig. 2 *d*.

Fig. 2. — Émission laser à 6111 Å du B_4EuNa en solution dans le mélange DMF-EtOH-MeOH à — 140°C. Courbe d'intensité de l'émission en fonction du temps (trace supérieure) comparée à l'intensité de l'éclair d'excitation (trace inférieure).

(*a*) énergie électrique d'excitation par éclair inférieure à 1000 J : courbe normale de fluorescence spontanée (balayage : 100 μs par carreau).

(*b*) de 1000 à 1400 J. Pics irréguliers correspondant à une diminution momentanée de la courbe de fluorescence (balayage : 100 μs par carreau).

(*c*) 1500 J. Début de l'oscillation régulière. La sensibilité de la détection est très inférieure à celle de la figure 2 *a* (balayage : 50 μs par carreau).

(*d*) 2 400 J. Mêmes conditions que la figure 2 *b* (balayage : 50 μs par carreau).

L'émission laser présente avec B_4EuP, comme avec B_4EuNa, deux aspects distincts :

1° au voisinage du seuil (1000 à 1400 J) : pics faibles se produisant à des intervalles irréguliers, d'intensité variable, et situés sur la partie déformée de la courbe de fluorescence (*fig.* 2 *b*). Ces pics peuvent être difficilement attribués à autre chose qu'à une émission stimulée. Cependant

leur aspect diffère totalement de ce qu'on observe à plus forte énergie. Ces pics, qui font diminuer momentanément l'intensité de la fluorescence, pourraient correspondre à une émission en réalité plus intense, mais selon des modes périphériques de la cavité, donc peu visibles pour le photomultiplicateur;

2° à 50 % au-dessus du seuil (1500 J), on voit apparaître une oscillation amortie de l'émission qui est alors très intense devant la fluorescence (*fig.* 2 *c*). La durée totale de cette oscillation augmente rapidement avec l'énergie pour atteindre 500 μs à 2 400 J (*fig.* 2 *d*). Les petits pics observés à moins de 1500 J peuvent également se produire à plus forte énergie. Ils débutent alors avant l'oscillation intense, ce qui correspond bien à un seuil moins élevé. Ils ne peuvent être vus sur les figures 2 *c* et 2 *d* à cause du changement de sensibilité.

L'intensité de l'émission laser permet aisément l'étude au Pérot-Fabry. Nous avons trouvé ainsi une largeur d'émission de l'ordre de 0,3 Å à 1500 J, légèrement supérieure à celle du chélate B_4EuP que nous avons trouvé égale à 0,2 Å.

Nous avons donc montré qu'il est effectivement possible de modifier la longueur d'onde d'émission stimulée d'un chélate par action chimique d'un additif, ce qui matérialise l'un des avantages espérés des lasers moléculaires en milieu condensé.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) Y. Meyer, H. Poncet et M. Verron, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 103.
(2) A. Lempicki et M. Samelson, *Phys. Lett.*, 4, 1963, p. 133.
(3) A. Lempicki, M. Samelson et C. Brecher, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1214.

(*Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique,
17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par diffraction des rayons X de couches minces de fluorure de lanthane.* Note (*) de Mmes **Antoinette Bourg** et **Dhetty Talbot**, transmise par M. Louis Néel.

Des couches minces de fluorure de lanthane ont été étudiées par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus montrent que les couches minces sont cristallisées et que la structure de ces couches dépend de la température du support pendant la projection.

Appareillage et préparation. — Les couches minces de fluorure de lanthane ont été préparées par évaporation thermique dans un vide de l'ordre de 10^{-5} torr. L'appareil utilisé est un évaporateur classique qui a déjà été décrit ([1]). Les couches minces ont été déposées sur un support de silice amorphe. L'étude a porté successivement sur des couches dont le support a été maintenu pendant la projection à 25, 100, 200 et 300°C.

L'appareil utilisé pour la diffraction est un tube à rayons X équipé d'une anticathode de cobalt dont la raie d'émission a pour longueur d'onde $\lambda = 1{,}7889$ Å. Le tube est alimenté sous une pression de 40 kV et est parcouru par un courant de 8 mA. La distance échantillon-film, est de 40 mm et les temps de pose sont de l'ordre de 3 h. L'étude se fait en incidence rasante. Le collimateur utilisé a un diamètre de 4/10 de millimètre.

Les couches minces n'ont pas été étudiées dans le vide même où elles ont été préparées. Elles ont été sorties à l'air, avant d'être introduites dans l'appareil de diffraction. Mais, à la précision de nos mesures, il n'a pas été possible de mettre en évidence de différence dans les résultats, quelle que soit l'humidité atmosphérique.

On a d'abord vérifié que le support de silice est bien amorphe. La figure 1 montre le diagramme obtenu avec le support nu.

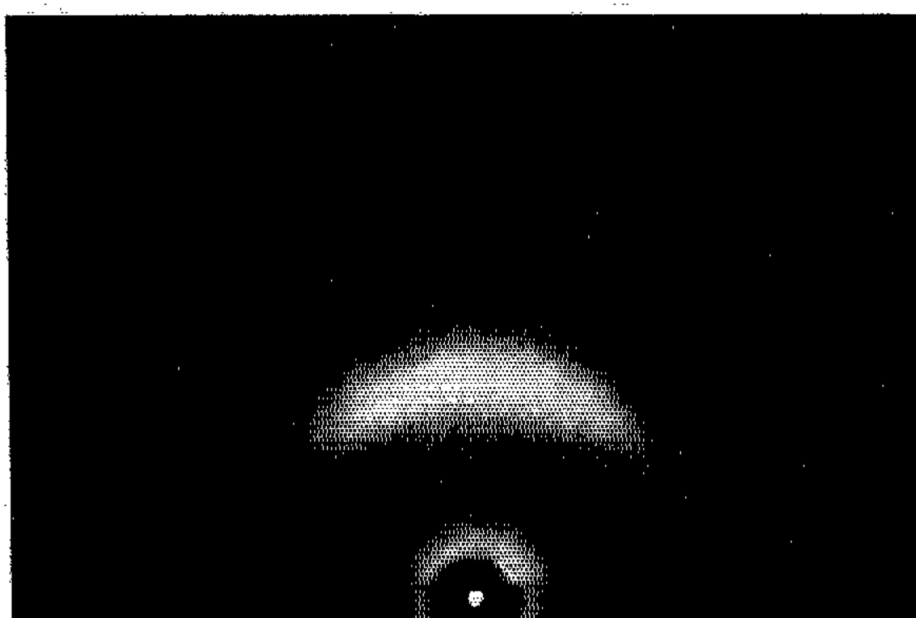


Fig. 1. — Diagramme de Debye-Scherrer en incidence rasante du support de silice amorphe.

Couches minces projetées sur un support maintenu à 25°C. — Si l'on considère des couches dont l'épaisseur est inférieure à 2 000 Å, on obtient des diagrammes analogues à celui de la figure 2.

Ce cliché ne comporte que très peu d'anneaux très minces, qui se présentent à partir du centre comme correspondants aux plans réticulaires (002),

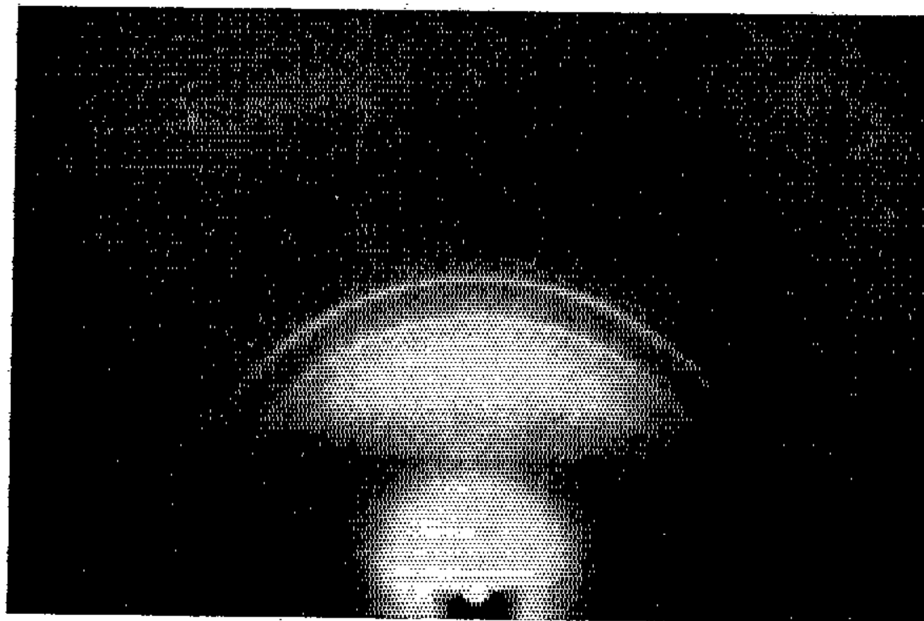


Fig. 2. — Diagramme d'une couche de fluorure de lanthane, d'épaisseur < 2 000 Å, température du support : 25°C.

(111), (112), (300). Sur ces anneaux, aucune accentuation, ce qui montre que les couches minces sont cristallisées mais constituées de cristaux dont le diamètre est supérieur à 1000 Å et dont l'orientation est tout à fait quelconque.



Fig. 3. — Diagramme d'une couche de fluorure de lanthane, d'épaisseur > 2 000 Å, température du support : 25°C.

Lorsqu'on examine des couches dont l'épaisseur est supérieure à 2 000 Å, les diagrammes présentent encore peu d'anneaux. Mais ces anneaux fins ont des parties qui sont accentuées par rapport au reste. Sur des clichés comparables à la figure 3, les anneaux continus indiquent la présence de cristallites orientées dans toutes les directions et l'accentuation de

certains arcs montre la prédominance des orientations préférentielles correspondantes. Le plan (110) est parallèle à la surface de la couche mince et le plan (111) fait, avec la normale à la couche mince, un angle d'environ 20° de part et d'autre de cette normale.

Couches minces projetées sur un support maintenu à 100, 200 et 300°C. — Les résultats obtenus n'ont pas permis d'observer de différence lorsque le support est maintenu à 100, 200 ou 300°C, pendant la projection thermique.

Sur les diagrammes obtenus on note, d'une part des anneaux plus nombreux que pour les couches minces dont le support a été maintenu à 25°, d'autre part ces anneaux présentent des arcs accentués de façon nette.

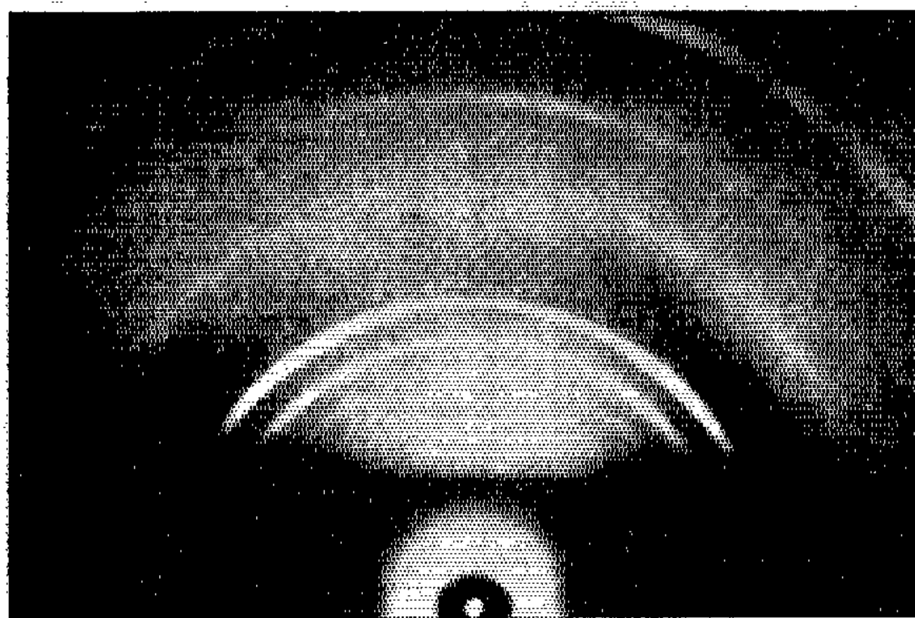


Fig. 4. — Diagramme d'une couche de fluorure de lanthane, d'épaisseur > 2 000 Å, température du support : 200°C.

Sur la figure 4 qui correspond à une couche de même épaisseur que celle de la figure 3, et qui a été préparée sur support maintenu à 200°C, on peut voir plusieurs anneaux dont certains sont très accentués par endroit. En mesurant le diamètre des anneaux sur le diagramme on a pu identifier les plans réticulaires suivants : (002), (111), (112), (300), (113), (332, 225). On peut remarquer aussi que pour les couches minces projetées sur un support maintenu à 100, 200 ou 300°C, les anneaux de diffraction sont plus intenses que pour les couches projetées sur un support maintenu à 25°. Le nombre de cristallites qui diffractent est plus grand, ces cristallites sont mieux formées, la cristallisation est meilleure.

Conclusion. — L'étude par diffraction des rayons X a montré que les couches minces de fluorure de lanthane présentent toujours un certain degré de cristallisation. Cette cristallisation avait déjà été mise en évidence pour d'autres fluorures [(1), (2)].

Les couches minces projetées sur support maintenu à 25°C sont cristallisées et l'orientation préférentielle augmente avec l'épaisseur. Celles

projetées sur support dont la température est comprise entre 100 et 300°C sont encore mieux cristallisées. Elles donnent des anneaux plus intenses qui indiquent des cristallites plus nombreuses et mieux formées.

Cependant l'étude optique de ces mêmes couches minces ([3]), révèle l'existence, suivant une normale à la surface de la couche, d'une inhomogénéité parfois importante. La diffraction des rayons X qui a lieu dans toute l'épaisseur de la couche ne peut donc donner de renseignements concernant cette inhomogénéité. Ce travail sera complété par une étude au moyen de la diffraction électronique, qui n'intéresse que la zone superficielle de la couche mince.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) M. Bourg, *Ann. Phys.*, 13, 1962, p. 623.
([2]) M. Bourg et A. Bourg, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 60.
([3]) A. Bourg, N. Barbaroux et M. Bourg (à paraître).

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N.* 1,
Faculté des Sciences de Marseille
et *Laboratoire de Structure cristalline,*
Centre de Recherches physiques, C. N. R. S., Marseille.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la structure du bromo-4 ditertiobutyl-2.6 phénol et du méthyl-4 ditertiobutyl-2.6 phénol.* Note (*) de Mlle **Mona Maze** et M. **Claude Rerat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de bromo-4 et de méthyl-4 ditertiobutyl-2.6 phénol appartiennent au groupe spatial n° 19 : $P\,2_1 2_1 2_1$. Les dimensions de leur maille cristalline sont respectivement :

$$a = 15{,}65 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad b = 10{,}30 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad c = 8{,}90 \pm 0{,}05\ \text{Å};$$
$$a = 15{,}56 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad b = 10{,}30 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad c = 8{,}80 \pm 0{,}05\ \text{Å},$$

Ces deux composés sont isomorphes. Leur structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Compte non tenu des atomes d'hydrogène, les molécules présentent approximativement la symétrie *mm*. Leur assemblage est caractérisé par l'absence de liaison « hydrogène » OH...O comme le laissait prévoir l'encombrement stérique des groupements tertiobutyle autour de la fonction phénol.

L'étude du méthyl-4 ditertiobutyl-2.6 phénol (MTP) nous a été proposée par P. Rumpf. Elle a pour but d'établir avec certitude la présence ou l'absence de liaison hydrogène OH...O entre deux fonctions phénol dans le cristal. Les recherches électrochimiques de P. Rumpf et coll. [(1), (2)] sur les phénols encombrés ont, en effet, contribué à montrer que l'encombrement stérique dans certains phénols disubstitués en ortho empêche la fonction phénol de se manifester.

L'étude du bromo-4 ditertiobutyl-2.6 phénol (BTP) a été entreprise simultanément dans le but de faciliter la résolution de la structure du MTP par les méthodes habituelles de la radiocristallographie.

Les échantillons du BTP ont été préparés à Bellevue par M. Rubinstein. Ceux du MTP sont de fabrication industrielle. Les cristaux de ces deux composés se présentent sous forme d'octaèdres. Ils sont très hygroscopiques et, pour les étudier, il a fallu les placer dans des tubes capillaires en verre de Lindemann. Ils appartiennent au groupe spatial n° 19 : $P\,2_1 2_1 2_1$. Les paramètres de leur maille sont respectivement :

$$a = 15{,}65 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad b = 10{,}30 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad c = 8{,}90 \pm 0{,}05\ \text{Å};$$
$$a = 15{,}56 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad b = 10{,}30 \pm 0{,}05\ \text{Å}; \quad c = 8{,}80 \pm 0{,}05\ \text{Å}.$$

La masse spécifique du MTP, calculée en supposant 4 molécules par maille, est de $1{,}035 \pm 0{,}01\ \text{g.cm}^{-3}$, ce qui est en accord avec la masse spécifique mesurée par flottation : $1{,}05 \pm 0{,}01\ \text{g.cm}^{-3}$.

A cause de l'extrême solubilité du BTP dans la plupart des liquides ordinaires, sa masse spécifique n'a pu être mesurée. Mais sa molécule ne diffère de la précédente que par le remplacement d'un groupement méthyle par un atome de brome; on peut donc supposer qu'elle occupe à peu près le même volume. Comme les mailles cristallines ont aussi des

volumes égaux, on peut en déduire qu'elles contiennent le même nombre de molécules.

Les intensités diffractées des strates $hk0$, $h0l$, $h1l$, $h2l$, ... du BTP et $h0l$, $hk0$, $hk1$, $hk2$, ... du MTP ont été mesurées sur des diagrammes de Weissenberg par la méthode des films multiples. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Structure du BTP. — La position de l'atome de brome : $x = 0,125$; $y = 0,750$; $z = 0,274$, a été déterminée d'après les projections de Patterson $hk0$ et $h0l$. Les contributions du brome aux facteurs de structure sont nulles pour 75 % des facteurs de structure F ($hk0$), 50 % des F ($h0l$) et 25 % des F (hkl), et les essais de détermination de la structure dans l'espace à deux dimensions ont été négatifs. La structure du BTP a été résolue alors (par la méthode de l'atome lourd) à partir d'un diagramme de densité électronique dans l'espace à trois dimensions [sections perpendiculaires à (001) et distantes de 0,44 Å]. La plupart des atomes apparaissent dans ce diagramme; leurs coordonnées ont servi de point de départ à l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés. Ces calculs ont été effectués sur CAB 500. Les facteurs résiduels obtenus sont :

$R = 0,19$, sur $hk0$, après 16 cycles,
$R = 0,27$, » $h0l$, » 10 » ,
$R = 0,27$, » $h1l$, » 10 » .

La lenteur de cet affinement permet de douter de la validité des coordonnées initiales.

Les coordonnées atomiques résultant des projections de la structure sur les plans (001) et (010) sont données au tableau I.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques (BTP).

	$x(hk0)$.	$y(hk0)$.	$x(h0l)$.	$z(h0l)$.
O	0,687	0,084	0,701	0,913
C_1	0,682	0,117	0,672	0,770
C_2	0,700	0,258	0,715	0,538
C_3	0,730	0,231	0,725	0,711
C_4	0,647	0,186	0,649	0,491
C_5	0,597	0,083	0,604	0,693
C_6	0,595	0,101	0,580	0,547
C_7	0,816	0,291	0,812	0,772
C_8	0,775	0,368	0,780	0,634
C_9	0,861	0,369	0,888	0,773
C_{10}	0,864	0,183	0,861	0,953
C_{11}	0,563	0,959	0,548	0,776
C_{12}	0,516	0,009	0,535	0,807
C_{13}	0,474	0,934	0,484	0,588
C_{14}	0,606	0,867	0,596	0,822
Br	0,623	0,234	0,621	0,280

Structure du MTP. — La synthèse partielle de Fourier effectuée avec les coefficients $|F|^2$ $(hk0)$ du BTP en ne conservant que ceux pour lesquels la contribution du brome est nulle représente à peu près le diagramme de Patterson de la structure du BTP sans atome de brome.

Ce diagramme et le diagramme de Patterson du MTP sont presque identiques. Cette ressemblance a été considérée comme suffisante pour en déduire l'isomorphisme des composés MTP et BTP.

Les coordonnées atomiques x et y du BTP ont donc servi de point de départ pour l'affinement (par la méthode des moindres carrés) de la projection $hk0$ du MTP.

Les coordonnées z utilisées au début de l'affinement de la projection $h0l$ ont été obtenues à partir de la projection sur le plan (010) de l'ombre d'un modèle de la molécule ayant l'orientation imposée par les coordonnées x et y précédentes.

Les facteurs résiduels obtenus sont : $R = 0{,}21$, sur $hk0$, après 9 cycles, et $R = 0{,}17$, sur $h0l$, après 12 cycles, pour les coordonnées atomiques du tableau II.

TABLEAU II.

Coordonnées atomiques (MTP).

	$x(hk0)$.	$y(hk0)$.	$x(h0l)$.	$z(h0l)$.
O	0,700	0,085	0,698	0,924
C_1	0,678	0,124	0,677	0,774
C_2	0,713	0,248	0,707	0,541
C_3	0,727	0,225	0,729	0,689
C_4	0,641	0,200	0,641	0,474
C_5	0,600	0,079	0,608	0,700
C_6	0,591	0,099	0,585	0,542
C_7	0,805	0,292	0,810	0,772
C_8	0,767	0,358	0,768	0,933
C_9	0,851	0,388	0,858	0,676
C_{10}	0,877	0,183	0,883	0,796
C_{11}	0,550	0,964	0,546	0,779
C_{12}	0,516	0,021	0,514	0,947
C_{13}	0,469	0,931	0,471	0,661
C_{14}	0,604	0,842	0,595	0,811
C_{15}	0,621	0,234	0,621	0,323

Bien que ces résultats ne soient pas définitifs, on peut décrire sommairement la structure du MTP :

Le plan du cycle hexagonal est presque perpendiculaire au plan (010) et situé près d'un axe hélicoïdal parallèle à l'axe c, de sorte que les molécules s'empilent dans la direction de cet axe. Les atomes d'oxygène des fonctions phénol sont distants d'au moins 8 Å : il n'y a donc pas de liaison hydrogène OH...O, ce qui est conforme aux résultats obtenus dans des études de spectres infrarouges sur le MTP à l'état liquide [3]. Cela confirme aussi et explique l'absence d'activité de la fonction phénol dans cette substance.

L'affinement des positions atomiques du MTP se poursuit à l'aide des données tridimensionnelles. Ces coordonnées serviront ensuite de point de départ à l'affinement des positions atomiques du BTP.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) P. Rumpf et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 283.

(2) P. Demerseman, J. P. Lechartier, R. Reynaud, A. Cheutin, R. Royer et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2559.

(3) L. J. Bellamy et R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 254, 1960, p. 119-129.

(Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)*

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Section efficace neutronique du silicium de* 500 *à* 1200 keV. Note (*) de MM. **Jean Cabe**, **Michel Laurat** et **Pierre Yvon**, transmise par M. Francis Perrin.

L'utilisation du faisceau d'un Van de Graaff de 2 MeV nous a permis de mesurer la section efficace totale du silicium de 500 à 1200 keV. La très bonne résolution en énergie de notre ensemble ($\Delta E_n \neq 3$ keV) nous a permis de mettre en évidence un nouveau niveau aux environs de 804 keV. La formule de Breit-Wigner appliquée aux résultats expérimentaux donne $J = (3/2)\ I \geqq 1$.

Ce travail fait suite à nos précédentes mesures de section efficace neutronique du phosphore [1] et du chrome [2]. Nous avons choisi le silicium comme faisant partie des corps légers susceptibles de présenter des niveaux séparés dans notre gamme d'énergie. Il existe une mesure précise effectuée jusqu'à 800 keV par R. E. Fields et M. Walt en 1951 [3] avec un $\Delta E_n = 10$ keV. Ces auteurs ont déterminé un niveau bien séparé à 570 keV auquel ils ont attribué la valeur $J > 1/2$. Nous avons repris les mesures de Fields et Walt de 500 à 800 keV, intervalle dans lequel nous avons à notre tour déterminé ce niveau et auquel on attribue la valeur $J = 3/2$ compte tenu du fait que l'échantillon ne contient que 92 % de $^{28}_{14}Si$.

De 500 à 1200 keV, G. Frier, M. Fulk, E. E. Lampi et J. P. Williams [4] donnent des résultats avec un $\Delta E_n = 200$ keV. Nous les avons repris et mis en évidence un niveau aux environs de 804 keV. Nos résultats sont tout à fait comparables avec ceux donnés dans la littérature [[3], [4]]. Toutefois il existe un léger désaccord dans la mesure de l'énergie. Pour les mesures au-delà de 800 keV il semblerait que nos valeurs de l'énergie soient décalées vers l'arrière d'une vingtaine de kiloélectrons-volts. On peut s'apercevoir sur notre figure 1 représentant les variations de la section efficace du silicium en fonction de l'énergie des neutrons qu'il existe ce même décalage en énergie entre les résultats donnés par [2] et [3].

Dispositif expérimental. — Les neutrons que nous utilisons sont obtenus par la réaction $T(p, n)^3He$ en bombardant par des protons une cible de tritium adsorbé dans du titane. Ces protons sont accélérés par un Van de Graaff de 2 MeV qui donne un faisceau défini à ± 1 keV pour la gamme d'énergie utilisée. Cette bonne définition provient des diaphragmes placés à l'entrée et à la sortie de l'aimant d'analyse.

L'étalonnage en énergie du Van de Graaff est fait à l'aide des résonances des réactions $^{19}F(p, \gamma)^{20}Ne$, $^{19}F(p, p'\gamma)^{19}F$ et $^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}O$ et contrôlé par les seuils des réactions (p, T) et (p, Li) ainsi que par la résonance du soufre à $E_n = 588$ keV. L'énergie des protons est déterminée à l'aide d'un ensemble gaussmètre à résonance nucléaire et fréquencemètre. Les neutrons sont détectés par un cristal de stilbène de $2{,}5 \times 3{,}8$ cm couplé à un photomultiplicateur 56 AVP. Nous utilisons deux voies lentes, à savoir

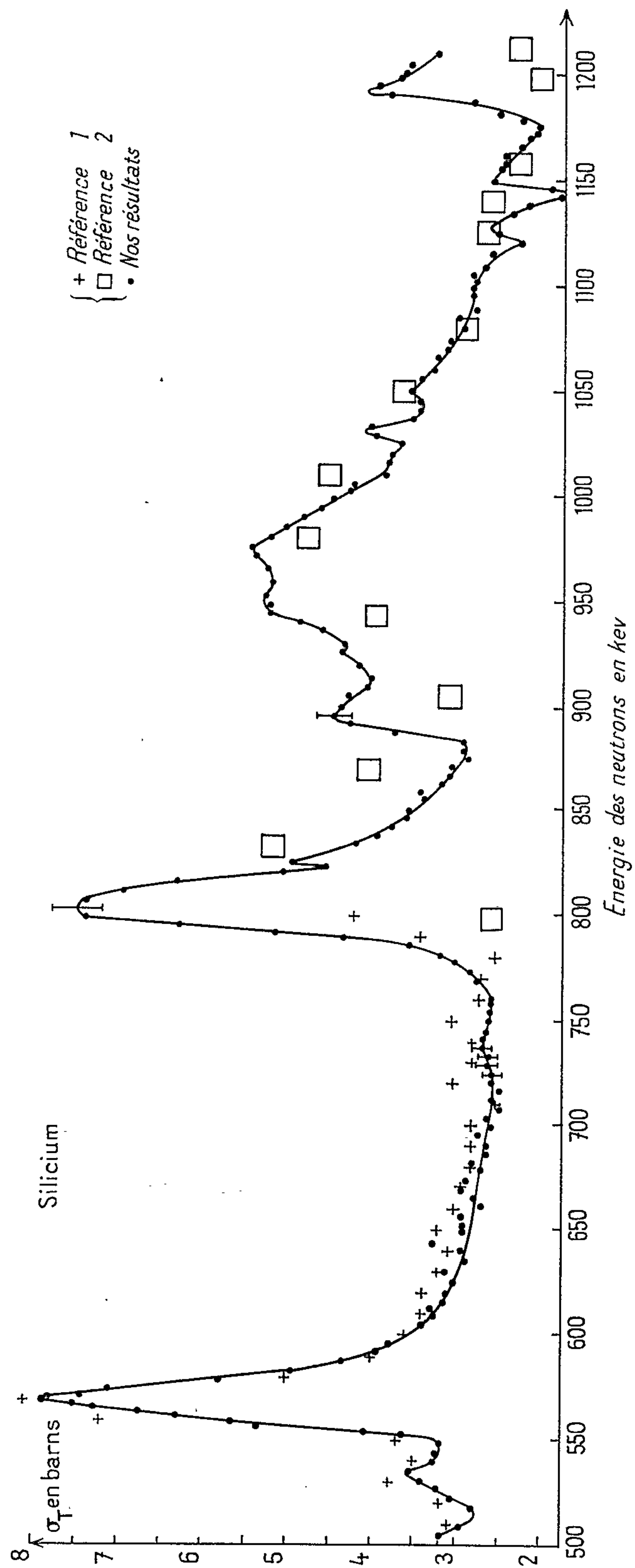

Silicium
σ_T en barns
8
7
6
5
4
3
2
500
550
600
650
700
750
800
850
900
950
1000
1050
1100
1150
1200
+ Référence 1
□ Référence 2
• Nos résultats
Énergie des neutrons en kev

Fig. 1.

une discrimination de forme neutron-gamma et une voie linéaire provenant de la 13e dynode. Les signaux de chaque voie passent, après amplification dans un discriminateur, puis dans un système de coïncidence lente du type « dynatron ». La sortie des coïncidences lentes est envoyée, d'une part sur une échelle de comptage et, d'autre part, ouvre la porte d'un sélecteur multicanaux sur lequel on regarde la discrimination neutron-gamma. De plus, nous envoyons les sorties provenant de la discrimination de forme et de la voie linéaire sur des échelles, ce qui nous permet de suivre les variations et d'établir un contrôle. Le système comprenant le porte-échantillon, les échelles de comptage et le sélecteur est entièrement automatique et les diverses opérations sont commandées par le comptage du moniteur. Ce dernier est un compteur Mac-Kibben qui voit la cible sous un angle de 90° relativement à la direction du faisceau incident.

Résultats expérimentaux. — La mesure de la section efficace totale du silicium se ramène à celle du coefficient de transmission d'un échantillon bien défini. Nous avons choisi ces échantillons de dimensions telles que la transmission soit de l'ordre de 50 %.

Les résultats ont été obtenus avec des cibles dont la dispersion en énergie variait de 2 à 3 keV suivant l'énergie du faisceau incident. Les mesures ont été faites de 4 en 4 keV, elles sont corrigées du bruit de fond et des diffusions élastiques [5]. L'erreur commise sur σ_T a été évaluée à 3 %.

Nous présentons nos résultats ainsi que ceux déjà obtenus par Fields et Walt [2] jusqu'à 800 keV et par Frier, Fulk, Lampi et Williams [3] au-dessus de 800 keV (*fig.* 1). Dans le premier groupe d'énergie nos résultats sont très comparables avec ceux de la littérature, nous avons obtenu ce même niveau pour $E_n = 570$ keV et déterminé un $J = 3/2$. Au-dessus de 800 keV nous avons mis en évidence un nouveau niveau aux environs de 804 keV. La formule de Breit-Wigner s'écrit dans ces conditions :

$$\sigma_m = \frac{2\pi}{k^2}\,\frac{2J+1}{2I+1},$$

où

σ_m représente la différence entre le maximum et le minimum de la résonance;
k est le nombre d'onde du neutron incident;
J le moment angulaire total du noyau composé;
I le moment angulaire total du noyau bombardé.

Dans le cas du silicium $^{28}_{14}Si$ (≠ 92 %) le moment angulaire total I est nul. Dans ces conditions le moment angulaire total du noyau composé $^{29}_{14}Si$ sera demi-entier. Il est entièrement apporté par le neutron, par son spin $s = 1/2$ et par son moment orbital l.

La mesure expérimentale donne pour le niveau à 804 keV une valeur de $\sigma_{m\,exp} = 5{,}4$ barns compte tenu du fait que l'échantillon ne contenait que 92 % de $^{28}_{14}Si$. Le calcul fait avec $J = 1/2$ donne $\sigma_{m\,calc} = 3{,}4$ barns

tandis que pour $J = 3/2$ on obtient $\sigma_{m\,\text{calc}} = 6{,}8$ barns. La valeur de I ne peut être fixée définitivement, elle peut être, soit 1 ou 2. Une distribution angulaire nous permettrait suivant les résultats d'en éliminer une.

Après ce dernier niveau, la forme de la courbe change brutalement. Cela peut être dû au fait que nous abordons le domaine où $\Gamma/D \geq 1$ (où nous appellerons Γ largeur des niveaux et D espacement de ces niveaux). Dans ces conditions, les niveaux se recouvrent et la courbe présente des fluctuations dues au recouvrement de deux ou plusieurs niveaux. La théorie actuelle du noyau composé n'explique pas cependant ce changement brusque de l'allure de la courbe de la section efficace.

Conclusion. — L'amélioration que nous avons pu apporter dans les mesures de section efficace neutronique sont dues à l'excellente résolution en énergie que nous utilisons. L'appareillage de mesure et de détection, d'une part ainsi que la bonne définition en énergie du faisceau et l'excellente qualité des cibles nous ont permis ces résultats.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) J. Cabe, M. Laurat et P. Yvon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1073.
(2) J. Cabe, M. Laurat et P. Yvon, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1478.
(3) R. E. Fields et M. Walt, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 479.
(4) G. Frier, M. Fulk, E. E. Lampi et J. P. Williams, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 508.
(5) J. S. Vervier, *Nuclear Inst.*, 2, 1958, p. 53.

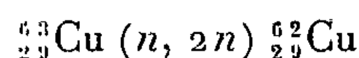
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la section efficace du cuivre* 63 *pour la réaction* $(n, 2n)$ *produite par des neutrons de* 14,1 MeV. Note (*) de Mme **Jean Letessier** et M. **Jean Dalmas**, présentée par M. Francis Perrin.

La détermination de la section efficace de la réaction ^{63}Cu $(n, 2n)$ ^{62}Cu à 14,1 MeV a été faite par activation. La valeur trouvée est de 478 ± 48 mb. Le flux de neutrons a été mesuré en utilisant un long compteur construit et étalonné au Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Les difficultés rencontrées dans la mesure des flux de neutrons font que de nombreuses sections efficaces de réactions $(n, 2n)$ sont déterminées par des mesures relatives. Les réactions $(n, 2n)$ sur le cuivre ont été particulièrement étudiées [(1) à (15)] et la section efficace de la réaction $^{63}_{29}$Cu $(n, 2n)$ $^{62}_{29}$Cu est souvent prise comme étalon [(11) et (14) à (21)].

C. Carles (15) a récemment déterminé de cette façon les sections efficaces de réactions $(n, 2n)$ sur plusieurs corps, pour des neutrons incidents de 14,1 MeV. Or les valeurs qu'on peut trouver dans la littérature pour cette énergie de neutrons sont souvent elles-mêmes indirectes [(3), (4), (10), (12), (14)] d'une part; d'autre part, les quelques mesures absolues à cette énergie précise [(5), (7), (8), (13)] s'étalent de (409 ± 25) mb (13) à (556 ± 28) mb (8). Enfin, de nombreux auteurs [(1) à (4), (10), (12), (14)] ont souligné une assez forte variation de la section efficace en fonction de l'énergie des neutrons incidents, dans ce domaine d'énergie. Il nous a donc semblé intéressant d'essayer d'améliorer la précision de cette mesure.

Nous avons donc mesuré, par activation, la section efficace de la réaction :



$$^{63}_{29}\text{Cu}\,(n, 2n)\,^{62}_{29}\text{Cu}$$

pour des neutrons d'énergie comprise entre 14,0 et 14,2 MeV produits par la réaction $T(d, n)\,\alpha$ en utilisant un accélérateur S. A. M. E. S. de 300 keV. Pour déterminer le flux de neutrons, nous avons utilisé un long compteur que nous avons construit et mis au point dans notre Laboratoire.

La technique de la particule associée nous a permis d'étalonner le long compteur et de vérifier que son efficacité demeurait constante entre 13,95 et 14,88 MeV.

La figure 1 représente le spectre des impulsions données par le long compteur. Il est semblable à celui présenté par D. B. James et coll. (22) pour des neutrons thermiques. Nous observons, cependant vers 0,8, 1,4 et 1,7 MeV des montées qui correspondent aux énergies cinétiques des noyaux ^{4}He, ^{7}Li* et ^{7}Li émis dans les réactions :



$$^{10}_{5}\text{B}\,(n, \alpha)\,^{7}_{3}\text{Li}^* \quad \text{et} \quad ^{10}_{5}\text{B}\,(n, \alpha)\,^{7}_{3}\text{Li};$$

nous les croyons dues aux effets de bords. Pour éliminer le bruit de fond et obtenir une meilleure précision, nous n'avons tenu compte que des

impulsions contenues entre le canal 120 et le canal 300. La linéarité de l'appareil a été étudiée en faisant varier le flux de neutrons incidents. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2; la face avant du long compteur était placée à 1 m de la source de neutrons et dans l'axe du faisceau de deutons accélérés. Dans ces conditions, il apparaît que le long compteur cesse d'être linéaire pour un flux de $1{,}6.10^3$ n/s.cm² arrivant sur la face avant. Le flux de neutrons a été évalué par la tech-

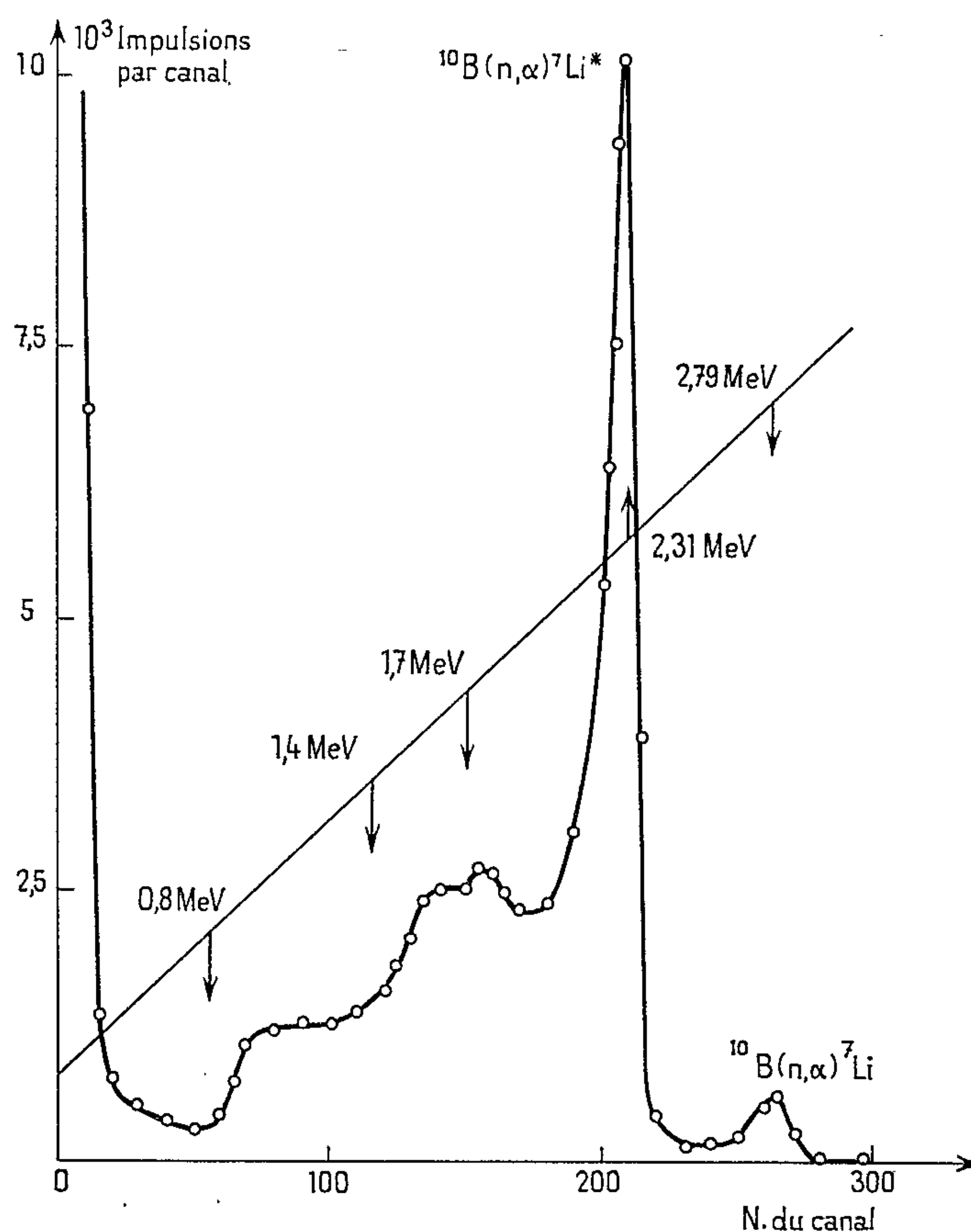


Fig. 1.

nique de la particule associée, en considérant que la distribution angulaire des neutrons émis était isotrope dans le système du centre de masse ([23]).

Nous avons irradié un disque de cuivre naturel de 2 mm d'épaisseur et 28 mm de diamètre placé à 90° de la direction des deutons incidents et à 100 mm de la cible de tritium, pendant 5 périodes du ^{62}Cu pour obtenir l'activité β^+ maximale à 3 % près. Nous avons tenu compte de la présence du $^{65}_{29}$Cu [30,9 % du cuivre naturel d'après Frisch ([24])].

Après l'irradiation, l'activité du $^{62}_{29}$Cu a été mesurée par l'intermédiaire des photons d'annihilation détectés par un scintillateur INa(T l) en contact optique avec la photocathode d'un photomultiplicateur. Les impul-

sions sortant de la 10e dynode étaient amplifiées et envoyées dans un sélecteur à 400 canaux. Tous les réglages ont été réalisés avec une source étalonnée de $^{22}_{11}Na$.

Résultats. — Le stockage des impulsions a été déclenché 0,5 mn après l'arrêt de l'accélérateur.

La section efficace de la réaction $^{63}_{29}Cu(n, 2n)\,^{62}_{29}Cu$ a été calculée en utilisant la formule

$$\sigma(n, 2n) = \frac{f \lambda N_c \varepsilon \, d\Omega \, \theta}{2 N \alpha n_1 \, d\omega \, (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})},$$

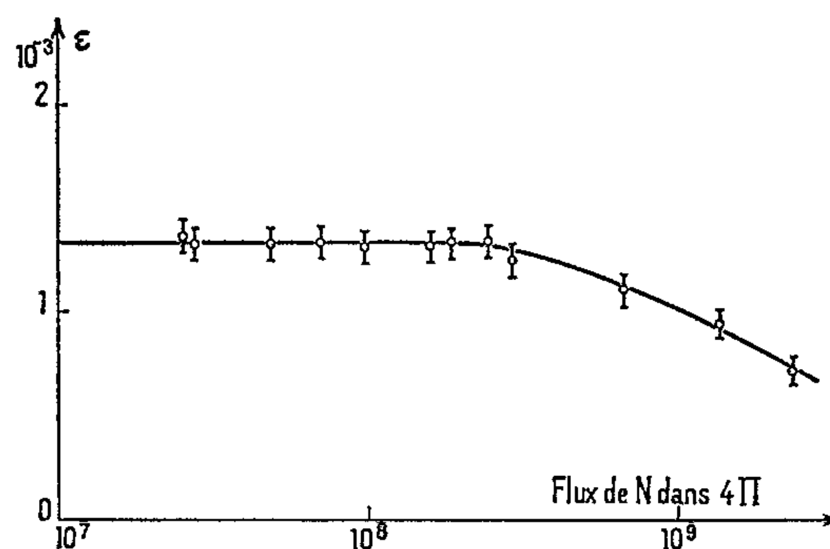


Fig. 2.

avec les notations suivantes :

$1/f$, efficacité du scintillateur évaluée à l'aide des courbes de Crentz [25], puis vérifiée à l'aide d'une source étalonnée de $^{22}_{11}Na$;

$\lambda = 0{,}693/T$; T = période β^+ du $^{62}_{29}Cu$;

N_c, nombre de photons enregistrés pendant 18,76 mn (bruit de fond soustrait);

ε, efficacité du long compteur;

$d\Omega$, angle solide du long compteur vu de la cible;

θ, durée de l'irradiation;

N, nombre de noyaux de $^{63}_{29}Cu$ contenus dans l'échantillon;

α, pourcentage d'émission β^+ du $^{62}_{29}Cu$;

$d\omega$, angle solide sous lequel l'unité de surface de l'échantillon est vue depuis la cible;

n_1, nombre d'impulsions données par le long compteur;

t_1, 0,5 mn;

t_2, 19,26 mn.

Nous avons fait trois mesures donnant les résultats suivants : 476, 475 et 482 mb. Nous avons adopté la moyenne de ces trois valeurs. Le calcul d'erreurs [26] a montré que les principales sources d'imprécisions ont été dues à la détermination du flux de neutrons (4,6 %) et à l'évaluation de l'efficacité du scintillateur (3 %). Nous avons finalement obtenu :

$$\sigma(n, 2n) = 478 \pm 48 \text{ mb}.$$

Conclusion. — Notre résultat est en accord avec ceux de Forbes ([5]) [510 ± 36 mb] et de Cohen et White ([7]) [470 ± 40 mb]. D'un point de vue théorique, il serait en accord avec le résultat (450 mb) obtenu en utilisant la formule donnée par Weisskopf et Ewing ([27]) à partir de la théorie du noyau composée. Cette valeur a été obtenue à partir des courbes $\sigma_c(n)$ données par Blatt et Weisskopf ([28]) et pour $r_0 = 1,3$ Fermi. Cependant, le grand nombre de mesures de flux de neutrons utilisant cette réaction comme étalon, rend encore désirable une amélioration de la précision de ce résultat.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) J. L. Fowler et J. M. Slye, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 787.
([2]) B. L. Cohen, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 184.
([3]) H. C. Martin et B. C. Diven, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 565.
([4]) J. E. Brolley Jr, J. L. Fowler et L. K. Schlacks, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 618.
([5]) S. C. Forbes, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1309.
([6]) E. B. Paul et R. L. Clarke, *Can. J. Phys.*, 31, 1953, p. 267.
([7]) A. V. Cohen et P. H. White, *Nucl. Phys.*, 1, 1956, p. 73.
([8]) S. Yasumi, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 443.
([9]) V. J. Ashby, H. C. Cartan, C. L. Newkirk et J. C. Taylor, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 616.
([10]) J. M. Fergusson et W. E. Thompson, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 228.
([11]) L. A. Rayburn, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 168.
([12]) R. W. Glover et E. Weigold, *Nucl. Phys.*, 29, 1962, p. 309.
([13]) M. Gevolani et S. Petralia, *Nuovo Cimento*, 26, 1962, p. 1329.
([14]) L. A. Rayburn, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 731.
([15]) C. Carles, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 659.
([16]) R. S. Scalan et R. W. Fink, *Nucl. Phys.*, 9, 1958, p. 334.
([17]) R. G. Wille et R. W. Fink, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1950.
([18]) A. Poularikas et R. W. Fink, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 989.
([19]) R. G. Wille et R. W. Fink, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 242.
([20]) E. Weigold et R. N. Glover, *Nucl. Phys.*, 32, 1962, p. 106.
([21]) J. Kantele et D. G. Gardner, *Nucl. Phys.*, 35, 1962, p. 353.
([22]) D. B. James, W. Kubelka, S. A. Heiberg et J. B. Warren, *Can. J. Phys.*, 33, 1955, p. 219.
([23]) H. V. Argo, R. F. Taschek, H. M. Agnew, A. Hemmendinger et W. T. Leland, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 612.
([24]) O. R. Frisch, *The Nuclear Handbook*, George Newnes, Londres, 1958.
([25]) E. Crentz, *Handbuch der Physik*, 14, p. 123.
([26]) Mme J. Letessier, *Thèse de 3e Cycle*, Bordeaux, 1964.
([27]) V. F. Weisskopf et D. H. Ewing, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 472.
([28]) J. H. Blatt et V. F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, J. Willey, New York, 1952.

(*Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux, et 351, cours de la Libération, Talence, Gironde*).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude polarographique en milieu hétérogène des composés oxygénés du fer III.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Mathieu** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude de la réduction électrochimique des oxydes de fer a été effectuée sur électrode à goutte de mercure. Elle a permis de déceler un mécanisme de réduction par échange électronique direct entre la cathode et le solide en suspension, au sein d'un milieu alcalin.

L'oxyde α de fer III ou son hydroxyde amorphe ne sont pas solubles dans la soude concentrée. Le produit de solubilité est de l'ordre de 10^{-36} dans l'eau et de 10^{-42} dans le perchlorate de sodium [1]. Pour effectuer les expériences polarographiques, il fallait maintenir en suspension ces corps insolubles, par une agitation mécanique qui a été réalisée grâce à un barbotage d'azote pur. Il a été montré que l'azote ne joue aucun rôle vis-à-vis des processus réactionnels à l'électrode, comme nous l'avons contrôlé grâce à la polarographie différentielle en traçant les courbes de polarisation de l'électrolyte support (soude à 40 %), puis de la suspension. Les deux séries d'expériences ainsi réalisées, sont rapportées sur les figures 1 et 2.

Dans le cas de Fe_2O_3 en suspension, nous avons observé un abaissement de la tension de réduction de l'électrolyte support variable avec la quantité d'oxyde en suspension. De plus, nous observons la présence de deux vagues de réduction, à des tensions assez voisines, mais distinctes, caractérisées par les tensions de demi-ondes de 850 et 1040 mV/E. C. S. (la tension de l'électrode à calomel saturée (E. C. S.) est prise égale à + 240 mV au-dessus de la tension de l'électrode normale à hydrogène). Les discontinuités dans la courbe impliquent la présence d'un échange électronique, les réactions chimiques n'influençant pas la tension de la cathode. Enfin, après filtration du solide en suspension, aucune vague n'est plus visible sur les courbes et un traitement thermique de la suspension à 130°C pendant 15 mn n'entraîne aucun changement sur les courbes.

Dans le cas de $Fe(OH)_3$ en suspension, nous avons observé un abaissement de la tension de réduction de l'électrolyte support et nous avons constaté la présence d'une seule vague de réduction pour —1040 mV/E. C.S., donc un seul échange électronique. Enfin, après filtration du solide, la courbe de polarisation est identique à celle de la soude pure. Dans des études précédentes [2], nous avons déjà remarqué que la présence d'oxyde en suspension dans un bain alcalin entraînait un abaissement de la tension de décharge de l'électrolyte support. Cet abaissement est directement proportionnel à la concentration d'oxyde en suspension (ou d'hydroxyde ferrique) dans la limite cependant où il y a proportionnalité du nombre de chocs particules solides-cathode, et du nombre de particules

en suspension dans la soude (*fig.* 3). Cela est vérifié pour les faibles concentrations en oxyde, car on tend vers un courant limite de diffusion aux plus fortes concentrations.

Dans un travail antérieur [(1), (2)], nous avons remarqué que sur cathode solide (le platine par exemple), il y avait également une discontinuité de la courbe de polarisation, entraînant un échange électronique avant la décomposition de l'eau. Les tensions de demi-onde ainsi déterminées (*fig.* 1 et 2) peuvent alors s'expliquer par le passage par différents degrés d'oxydation du fer.

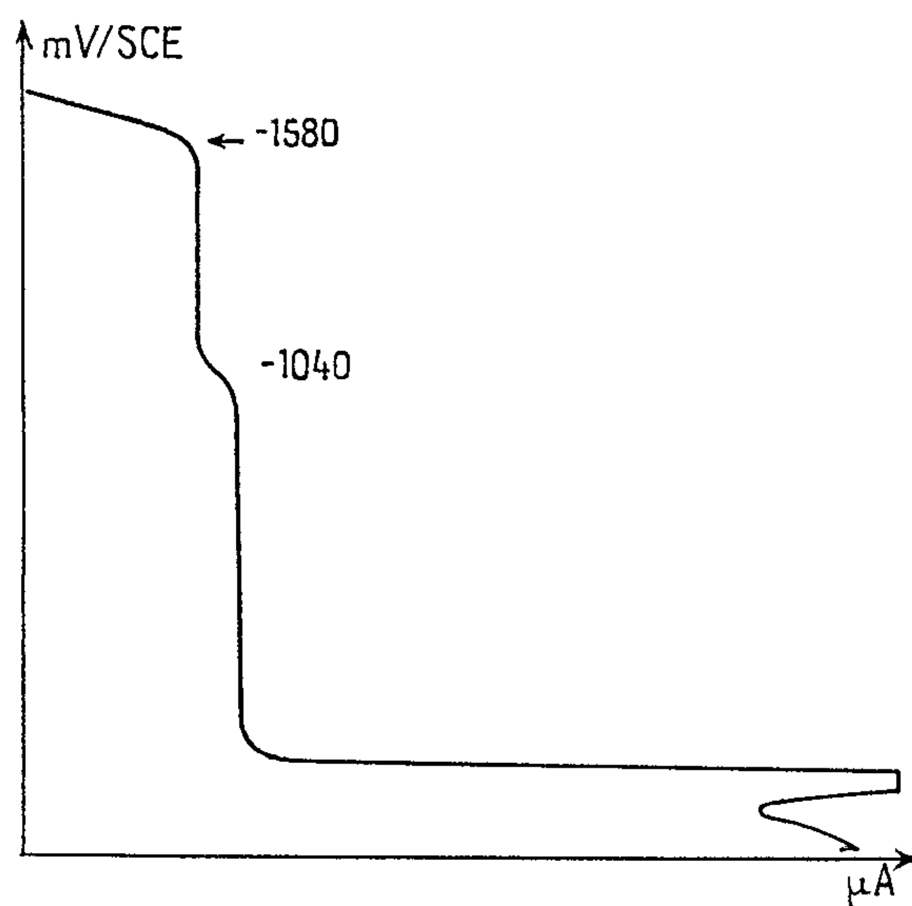
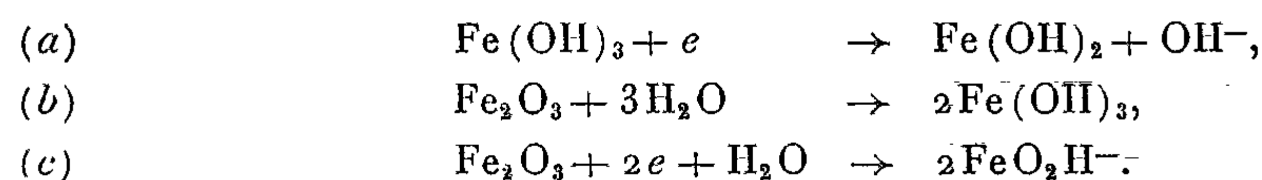


Fig. 1. — Polarogramme de NaOH+Fe(OH)$_3$ en suspension 100 μA, barbotage N$_2$.

Les expériences effectuées semblent exclure le processus d'une réduction des corps ferroxygénés sous la forme ionique, puisqu'après filtration il n'y a plus aucune vague de réduction apparente, bien qu'il existe alors en solution une concentration non négligeable d'ions ferrite. On peut penser alors au passage au degré d'oxydation II du fer par les réactions (*a*) et (*c*), la réaction (*b*) étant une simple hydrolyse de l'oxyde cristallisé :



(*a*) $Fe(OH)_3 + e \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$,

(*b*) $Fe_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$,

(*c*) $Fe_2O_3 + 2e + H_2O \rightarrow 2FeO_2H^-$.

Une dernière expérience pour expliquer le passage au degré d'oxydation zéro du fer a été faite avec un bain alcalin tel qu'il repousse vers les tensions plus négatives encore, la vague de réduction de l'électrolyte support. En effet, le sodium forme avec le mercure un amalgame permettant une tension de décharge de l'ion inférieur de plus de 1200 mV à la tension normale. Le bain se composait d'un mélange de bromure de tétraméthyl-

ammonium et de soude tel que le pH était de 14. On a alors observé la vague de réduction du $Fe(OH)_2$ en fer métallique à — 1430 mV/E. C. S. La tension normale est de — 937 mV/E. C. S., donc il y a une surtension de réduction d'environ 500 mV. Cette surtension démontre que l'énergie

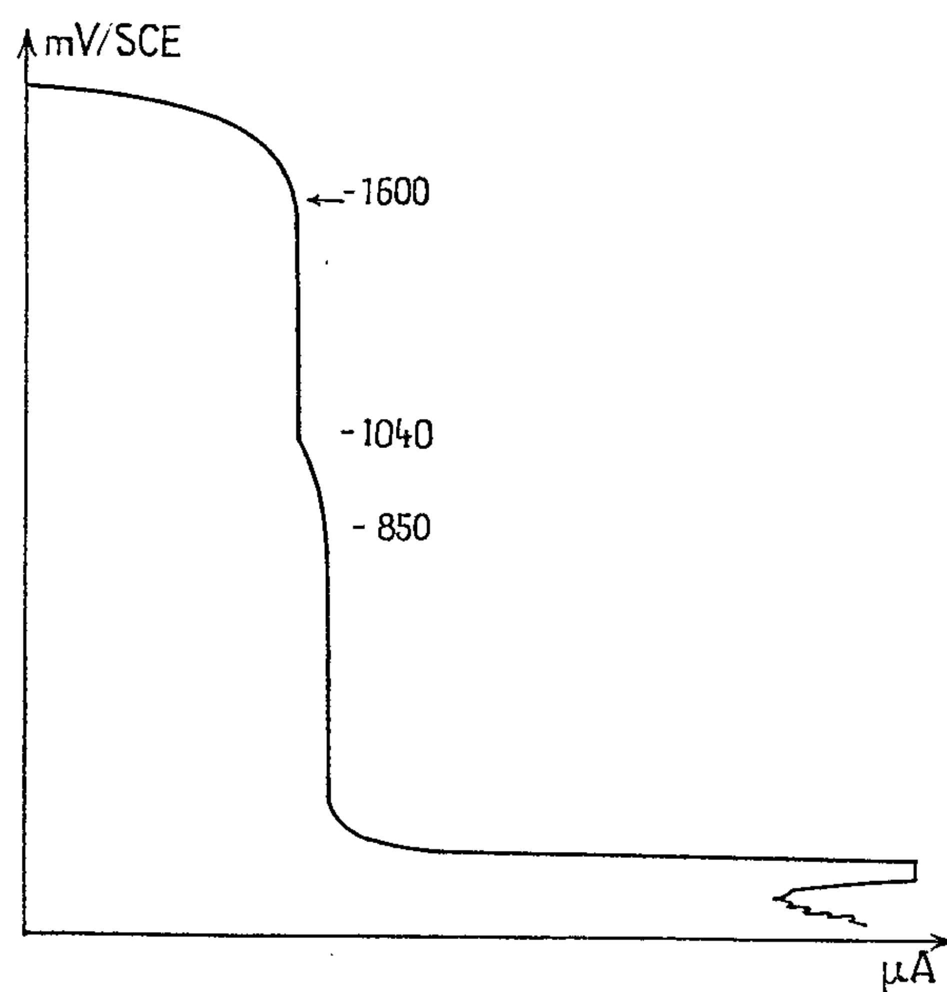


Fig. 2. — Polarogramme de NaOH + Fe_2O_3 en suspension, barbotage N_2 100 μA.

libre du fer métallique est de 0,5 eV plus faible que celle de l'amalgame de fer, donc l'amalgame de fer est impossible ([3]).

Cette étude a mis en évidence un processus de réduction de l'oxyde ferrique ou de son hydroxyde, par échange électronique entre la goutte de

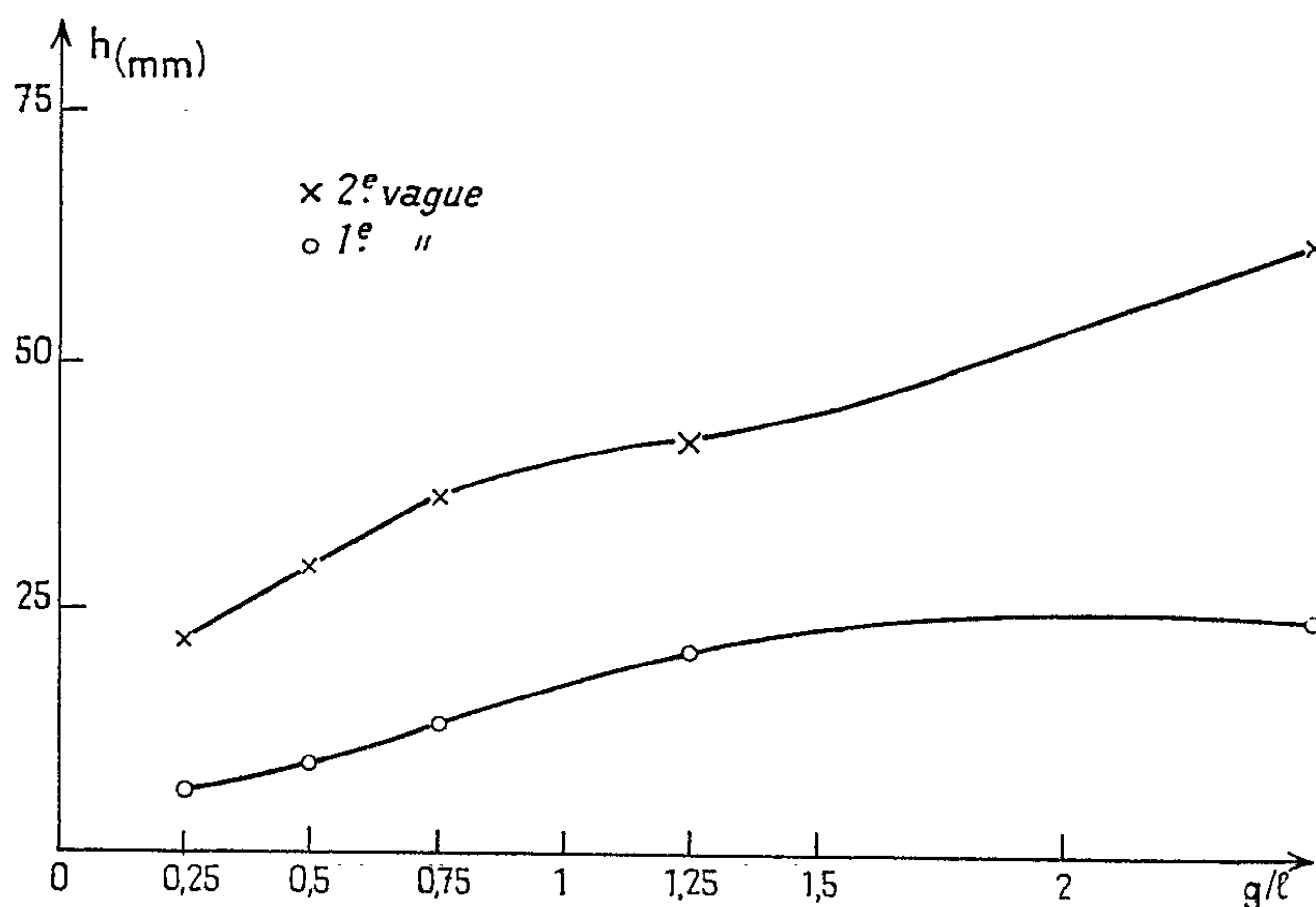


Fig. 3. — Variation du courant de réduction avec la concentration de la suspension.

mercure portée à une tension négative et la particule solide. La réduction s'explique par une adsorption entre l'électrode et le produit en suspension : au moment du choc, il y a égalisation des niveaux de Fermi électroniques du donneur (cathode) et de l'accepteur (particule oxydée), puis échange d'un ou plusieurs électrons, ceci nous paraît d'ailleurs conforme aux processus d'échanges de charges ions/électrons que l'un de nous a envisagé [5] déjà dans le cas des phénomènes de transferts de charges dans les générateurs électrochimiques.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) J. L. Mathieu et J. Brenet, *Mém. Sc. Rev. Métall.*, 60, n° 11, 1963, p. 819.
(2) J. L. Mathieu et J. Brenet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1970.
(3) J. Heyrowsky et B. Soucek, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 125.
(4) W. Feitknecht et P. Schindler, I.U.P.A.C., *Comm. on eq. Data*, London, Butterworths, 1963, p. 168.
(5) J. Brenet, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 659.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de quelques fréquences infrarouges de composés organophosphorés.* Note (*) de Mlle **Françoise Hérail** et Mme **Vincente Viossat**, présentée par M. Jean Lecomte.

Différents auteurs [(1), (4), (5)] ont attribué à une isomérie de « rotation » le dédoublement des fréquences $\nu_{P \to O}$ ($\sim$ 15 cm^{-1}) et $\nu_{P \to S}$ ($\sim$ 20 cm^{-1}) de divers composés organophosphorés. Nous confirmons l'existence de ces dédoublements, et y ajoutons cette observation : $\nu_{P \to Se}$ *de* $(CH_3O)_3P \to Se$ *est également décomposé* en 558 et 504 cm^{-1}. Ces dédoublements sont ensuite rapprochés de ceux qu'on décèle pour (P—O) et (C—O).

Enfin, nous attirons l'attention sur l'influence des effets *intermoléculaires* sur le phénomène *intramoléculaire* de rotation.

1. *Dédoublement des fréquences* $\nu_{P \to O}$, $\nu_{P \to S}$, $\nu_{P \to Se}$. — Le dédoublement des bandes $\nu_{P \to O}$ et $\nu_{P \to S}$ de nombreux esters phosphoriques et phosphoniques à l'état liquide a fait l'objet de plusieurs études [(1) à (5)]; l'isomérie de « rotation » est invoquée pour l'interpréter. Comme le montrent divers exemples typiques (*fig.* 1 et tableau I) (liquide pur ou dilué dans CCl_4), nous avons confirmé et étendu cette observation : $P \to O$, $\Delta\nu_{pur}$ voisin de 15 cm^{-1}; $P \to S$, $\Delta\nu_{pur}$ voisin de 20 cm^{-1}; $P \to Se$, $\Delta\nu_{pur} = 54$ cm^{-1}.

Pour $(CH_3O)_3P \to Se$ *: deux bandes distinctes, de même intensité, s'observent à* 504 *et* 558 cm^{-1}. *Comme elles n'existent pas dans les spectres de* $(CH_3O)_3P \to O$ *et* $(CH_3O)_3P \to S$, *nous sommes en droit de les attribuer à* $\nu_{P \to Se}$.

Le tableau I nous permet, en outre, de faire cette remarque essentielle : *le dédoublement peut être observé pour tous les composés du type* $CH_3O\underset{X_2}{\underset{|}{P}} \to O$ *ou* $CH_3O\underset{X_2}{\underset{|}{P}} \to S$. Par contre, il n'existe pas pour les composés $CH_3\underset{X_2}{\underset{|}{P}} \to O$, $CH_3S\underset{X_2}{\underset{|}{P}} \to O$, $(CH_3)_2N\underset{X_2}{\underset{|}{P}} \to O$ (où X n'est pas CH_3O).

2. *Dédoublement d'autres fréquences.* — C'est également l'isomérie de « rotation » que nous pensons pouvoir invoquer dans les cas suivants :

Pour les fréquences ν_{C-O}, on notera, sur le tableau I, le dédoublement, pour la plupart des composés étudiés, des fréquences ν_{C-O} voisines de 1030 cm^{-1}. Bien qu'on puisse invoquer l'existence de vibrations en phase et en opposition de phase (4), l'exemple de $CH_3OP(O)Cl_2$, (où il n'y a qu'un seul vibrateur C—O), nous semble favoriser l'idée d'isomérie de « rotation ».

Pour les fréquences ν_{P-O} (entre 720-850 cm^{-1} environ), les données du tableau I montrent la complexité du problème, déjà signalée (4). En attendant de prochaines expériences, signalons le parallèle entre les séparations

TABLEAU I

			$\nu_{P \to Se}$ (cm⁻¹).	$\nu_{P \to S}$ (cm⁻¹).	ν_{P-O} (cm⁻¹).		ν_{C-O} (cm⁻¹).	$\nu_{P \to O}$ (cm⁻¹).
$(CH_3O)_3P(Se)$	(6)	pur..	504-558	–		780-826	1 028	–
$(CH_3O)_3P(S)$	(6)	pur..	–	588-619		813-824	1 030	–
$(CH_2O)_2P(O)$		pur..	–	–	737-752	850	1 030-1 050	1 273 sh-1 282
		dilué.	–	–	–	–	–	1 272-1 291
$(CH_2O)_2P(O)H$		pur..	–	–	758-778	823	1 045-1 077	1 257 B
		dilué.	–	–	–	–	–	1 263-1 281
$(CH_3O)_2P(O)Cl$	(6)	pur..	–	–	770-795	848	1 047	1 295 B
		dilué.	–	–	–	–	–	1 291-1 307
$(CH_3O)P'(O)Cl_2$	(6)	pur..	–	–	804		1 030-1 055	1 297-1 308 sh-1 318 sh
		dilué.	–	–	–		–	1 299-1 317 sh-1 321 sh
		gaz..	–	–	–		1 043-1 076	1 316,5-1 342
$(CH_3O)_2P(S)CH_3$	(7)	pur..	–	589-606	801,5		–	–
$(CH_3O)_2P(O)CH_3$	(7)	pur..	–	–	720	815	1 021-1 047	1 242 B
		dilué.	–	–	–	–	–	1 248-1 253
$(CH_3O)_2P(O)SCH_3$	(6)	pur..	–	–	778-793	826	1 017-1 049	1 250 B
		dilué.	–	–	–		–	1 266-1 271
$(CH_3P(S)Cl_2$	(7)	pur..	–	606	–		–	–
$CH_3P(O)Cl_2$	(7)	pur..	–	–	–		–	1 270
		dilué.	–	–	–		–	1 278
$CH_3P(O)F_2$	(7)	pur..	–	–	–		–	1 305
$(CH\ S)_3P(O)$	(6)	pur..	–	–	–		–	1 202
$((CH_3)_2N)_3P(O)$		dilué.	–	–	–		–	1 211
$(CH_3)_2NP(O)Cl_2$		pur..	–	–	–		–	1 267
		dilué.	–	–	–		–	1 272

Les bandes larges sont désignées par B, les épaulements par sh.

des doublets sur la figure 1, et l'observation de 850 cm⁻¹ pour $(CH_3O)_3P(O)$; 813-824 cm⁻¹ pour $(CH_3O)_3P(S)$; 780-826 cm⁻¹ pour $(CH_3O)_3P(Se)$.

3. *Effets inter- et intramoléculaires.* — Nous avons observé *un effet intermoléculaire sur les dédoublements des fréquences* $\nu_{P \to O}$. Dans tous les cas, par dilution, il y a, d'une part, un dédoublement plus net, et, d'autre part, un déplacement vers les hautes fréquences.

Le dédoublement de $\nu_{P \to O}$ dépend du groupement substitué voisin. En solution dans CCl_4, nous trouvons :

TABLEAU II.

		$\nu_{P \to O}$ (cm⁻¹).	$\Delta\nu_{P \to O}$ (cm⁻¹).
$(CH_3O)_2P(O)SCH_3$	dilué............	1 266-1 271	5
$(CH_3O)_2P(O)CH_3$	»	1 248-1 253	8
$(CH_3O)_2P(O)Cl$	»	1 290-1 307	17
$(CH_3O)_2P(O)H$	»	1 263-1 281	18
$(CH_3O)_3P(O)$	»	1 272-1 291	19
$(CH_3OP(O)Cl_2$	dilué............	1 299-1 317-1 321	18 + 4 = 22
	gaz..............	1 316,5-1 342	25,5

Soulignons enfin, par la figure 2 et le tableau II, que, *pour* $CH_3OP(O)Cl_2$ *à l'état de vapeur, il y a un dédoublement très net* 1316,5 et 1342 cm^{-1}. Les bandes de vibration-rotation ont le même aspect (*fig.* 2).

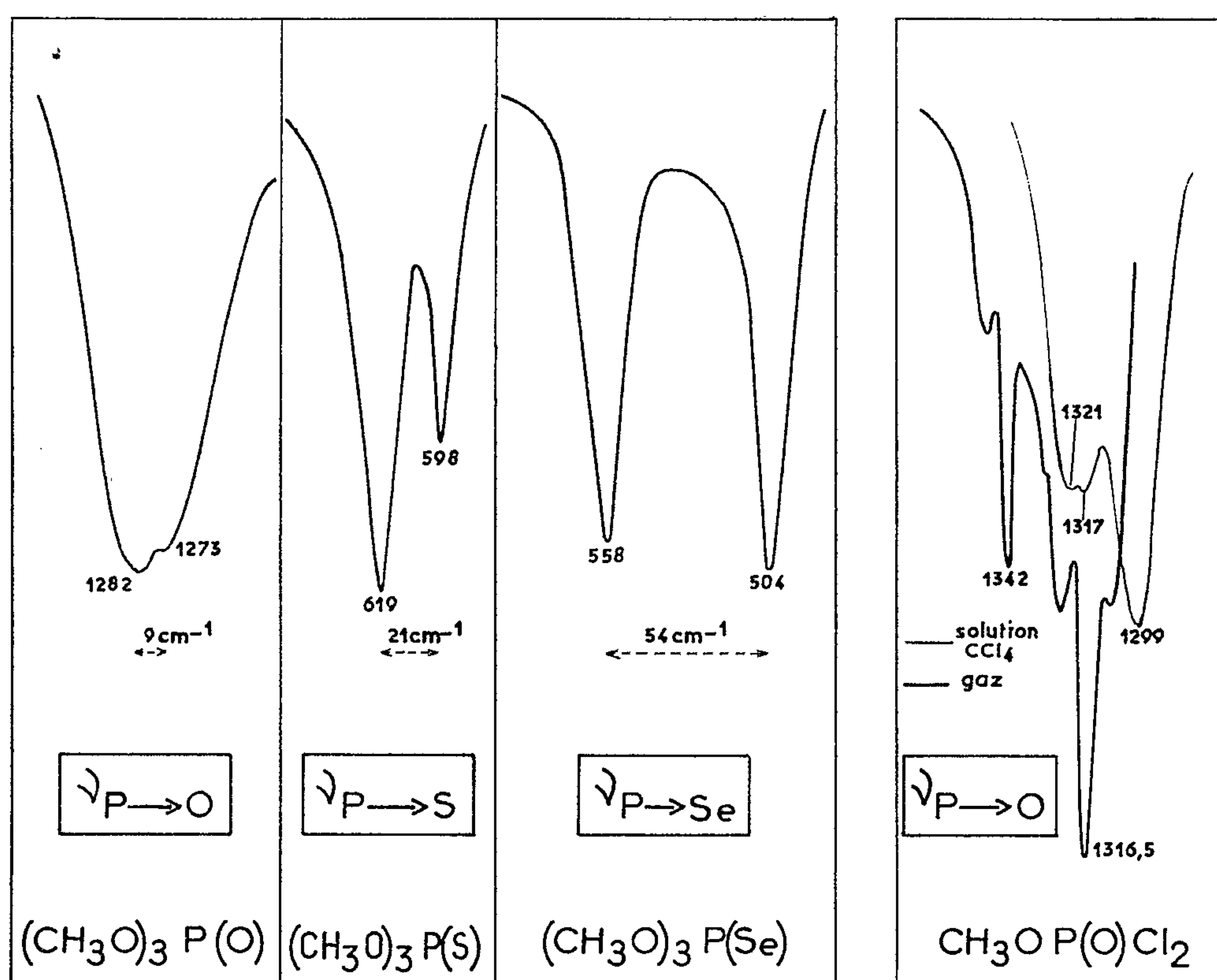


Fig. 1.

Fig. 2.

Cette étude préliminaire montre la nécessité de développer l'étude des effets intermoléculaires (gaz, solution et surtout solide) sur le phénomène intramoléculaire de « rotation ».

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) GORE, *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 138.
(2) HOOGE et CHRISTEN, *Rec. Trav. Chem.*, 77, 1958, p. 912.
(3) MAIANTS, POPOV et KABACHNIK, *Opt. Spekt.*, 7, n° 2, 1959, p. 108.
(4) MORTIMER, *Spectrochem. Acta*, 9, 1957, p. 270.
(5) POPOV, KABACHNIK et MAIANTS, *Progrès* (*Uspekhi*) *de la Chimie U. R. S. S.*, 307, 1961, p. 845.

(6) Produits préparés par M. Thuong, Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.

(7) Produits préparés au Centre d'Études du Bouchet.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, 1, rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et étude magnétooptique de quelques trithiophosphites trialcoyliques.* Note (*) de M. **Daniel Voigt** et Mme **Marie-Claire Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

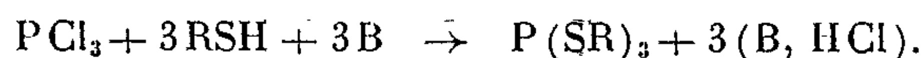
Préparés par deux méthodes différentes, les trithiophosphites trialcoyliques présentent des propriétés physiques qui permettent de faire un choix entre les données contradictoires de la littérature. Les constantes magnétooptiques de ces esters ont été déterminées; elles permettent d'établir, par comparaison avec les phosphites, que le remplacement d'un oxygène par un soufre dans ces composés se traduit par une importante exaltation de rotation.

Pour faire suite à une série d'études magnétooptiques sur les composés aliphatiques du phosphore [(1), (2), (3)], nous avons été amenés à préparer les trithiophosphites trialcoyliques $P(SR)_3$ ($R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}).

Les trois premiers esters ont été déjà décrits par Lippert et Reid (4) et, en ce qui concerne les termes propylique et butylique, par Sanin et coll. (5), qui sont en sensible désaccord avec les précédents auteurs. Quant à $P(Sn\text{-}C_5H_{11})_3$ il ne paraît pas avoir été encore préparé.

Ces composés peuvent être obtenus par action du trichlorure de phosphore, soit sur un thiol, soit sur un thiolate de sodium.

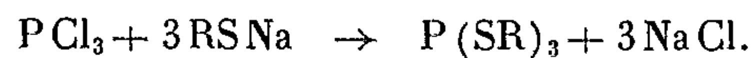
Dans le premier procédé, on opère en présence d'une base organique qui évite la formation, sous l'action de HCl, d'un ester du phosphore tétracoordonné. On peut employer la diméthylaniline ou la pyridine :



$$PCl_3 + 3\,RSH + 3\,B \rightarrow P(SR)_3 + 3\,(B,\ HCl).$$

Avec l'une comme avec l'autre de ces bases, nous avons obtenu avec un rendement d'environ 50 %, des composés dont les constantes physiques sont très différentes de celles publiées par Lippert et Reid, mais qui sont proches de celles proposées par Sanin et coll.

Dans le second procédé, qui ne paraît pas avoir été signalé dans la littérature, le thiolate de sodium, préparé par action directe du sodium sur le thiol au sein de l'éther anhydre et en atmosphère d'azote, est traité par le trichlorure de phosphore :



$$PCl_3 + 3\,RSNa \rightarrow P(SR)_3 + 3\,NaCl.$$

L'action de PCl_3 ne libérant pas ici d'acide chlorhydrique, l'emploi d'une base est inutile et l'opération s'en trouve simplifiée; le rendement est alors de 75 %.

Les caractéristiques physiques des esters ainsi préparés sont pratiquement identiques à celles que présentent ces mêmes composés lorsqu'ils sont préparés par la première méthode.

Dans le tableau I qui groupe nos résultats, on peut constater que nos déterminations physiques (d_4^{20}, n_D^{20}) sont proches de celles décrites par Sanin.

TABLEAU I.

Composé.	É (°C/mm Hg).	d_4^t mes.	d_4^t litt.	n_D^t mes.	n_D^t litt.	C % exp.	C % th.	H % exp.	H % th.	P % exp.	P % th.
$P(SC_2H_5)_3$...	$85/_{0,6}$	$1{,}1049^{20}$	$1{,}1585^{25}$ (4)	$1{,}588_8^{20}$	$1{,}5689^{25}$ (4)	33,05	33,61	6,87	7,05	14,55	14,45
$P(SC_3H_7)_3$...	$102/_2$	$1{,}0490^{20}$	$1{,}0932^{25}$ (4) $1{,}0600^{20}$ (5)	$1{,}563_8^{20}$	$1{,}5350^{25}$ (4) $1{,}5608^{20}$ (5)	42,07	42,15	8,21	8,25	12,05	12,08
$P(SC_4H_9)_3$...	$137/_{0,7}$	$1{,}0125^{20}$	$1{,}0421^{25}$ (4) $1{,}0121^{20}$ (5)	$1{,}546_0^{20}$	$1{,}5305^{25}$ (4) $1{,}5439^{20}$ (5)	48,85	48,28	8,84	9,12	10,28	10,38
$P(SC_5H_{11})_3$...	$174/_{0,7}$	$0{,}9874^{20}$	–	$1{,}535_8^{20}$	–	52,91	52,89	9,73	9,76	9,22	9,09

Dans le tableau II, nous avons comparé la réfraction moléculaire expérimentale (selon la formule de Lorenz-Lorentz) des trithiophosphites à celle qu'on peut déduire de la systématique de liaisons établie par Vogel (6) complétée, en ce qui concerne l'incrément imputable à la liaison (P—S), d'une part par celui proposé par Sayre (7) (7,583 ml), d'autre part par celui que propose Gillis (8) (6,6 ml). Comme on peut le voir, si l'accord est convenable dans le premier cas, un écart important apparaît dans le deuxième cas entre réfractions expérimentale et théorique. Cette constatation doit être rapprochée du fait que Gillis se base, pour l'évaluation du module de la liaison (P—S), sur les données qu'ont publiées Lippert et Reid dont nous avons déjà dit qu'elles diffèrent de celles proposées par Sanin et par nous-mêmes.

TABLEAU II.

Composé.	R_M^D (exp.) (ml).	R_M^D (calc.) (ml). Vogel-Sayre.	R_M^D (calc.) (ml). Vogel-Gillis.
$P(SC_2H_5)_3$	65,36	65,60	62,66
$P(SC_3H_7)_3$	79,50	79,55	76,60
$P(SC_4H_9)_3$	93,34	93,49	90,54
$P(SC_5H_{11})_3$	107,51	107,44	104,49

Dans le tableau III figurent les constantes magnétiques moléculaires $[\rho]_M$ des trithiophosphites que nous avons préparés. Les mesures ont été effectuées à 20°C dans la radiation jaune du mercure ($\lambda = 0{,}578\ \mu$) à l'aide d'un appareillage déjà décrit (9); elles sont exprimées en millionièmes de radian et sont rapportées à la constante de Verdet de l'eau, prise égale à 4,482 µrad pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$ et $t = 20$°C (10).

TABLEAU III.

R.	$P(SR)_3$ ($[\rho]_M$ µrad).	$P(OR)_3$ ($[\rho]'_M$ µrad).	$\Delta[\rho]_M$ ($[\rho]_M - [\rho]'_M$).
C_2H_5	1 942	844	1 098
n-C_3H_7	2 158	1 052	1 106
n-C_4H_9	2 370	1 271	1 099
n-C_5H_{11}	2 580	1 500	1 080

L'examen de ce tableau fait apparaître une progression régulière des constantes magnétiques moléculaires impliquant pour le module d'un

chaînon ($-CH_2-$) la valeur de 71 ± 1 μrad, valeur très voisine de celle qu'on trouve habituellement en série aliphatique (73 μrad) ([11]).

Le travail que nous venons d'exposer permet, en rapprochant les rotations magnétiques $[\rho]_M$ de ces trithiophosphites de celles des phosphites trialcoyliques correspondants $[\rho]'_M$ (qui figurent également dans le tableau III), de montrer que le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre dans ces molécules se traduit par un incrément $\Delta[\rho]_M/3$ égal à 365 ± 2 μrad.

Dans un travail antérieur [([1]), ([2])], nous avions établi par comparaison entre rotations de $OP(OR)_3$ et $SP(OR)_3$ d'une part, et $P(OR)_3$ d'autre part, que la contribution de l'oxygène et du soufre aux constantes magnéto-optiques des phosphates et des thiophosphates étaient respectivement de − 218 ± 3 et + 168 ± 6 μrad. Dans ces molécules, le remplacement d'un oxygène par un soufre se traduit alors par un incrément de rotation de 386 ± 5 μrad.

Une observation analogue peut être faite dans le domaine de la réfraction moléculaire :

$$R_M[P(SR)_3] - R_M[P(OR)_3] = 3\,(7{,}48 \pm 0{,}04)\ \text{ml}$$

et

$$R_M[SP(OR)_3] - R_M[OP(OR)_3] = 8{,}08 \pm 0{,}03\ \text{ml}.$$

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) D. Voigt, R. Wolf et M. C. Labarre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.
([2]) M. C. Labarre, R. Wolf et D. Voigt, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1932.
([3]) D. Voigt, M. C. Labarre et J. P. Jaureguy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964 (sous presse).
([4]) A. Lippert et E. E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2370.
([5]) P. I. Sanin, E. C. Chepeleba, V. V. Cher et A. V. Oulianova, *Khimia i primenenie phosphoorganitcheskhix soedinienie*, Akad. Nauk S. S. S. R., 1957, p. 112 (éd. Congrès de Kazan, 1955).
([6]) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.
([7]) R. Sayre, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5438.
([8]) R. G. Gillis, *Defence Standards Laboratories*, Note technique 51, juillet 1959.
([9]) F. Gallais et D. Voigt, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 56.
([10]) R. de Mallemann, P. Gabiano et F. Suhner, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 837.
([11]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale de la Faculté des Sciences de Toulouse,*
38, *rue des Trente-six Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la morphologie des pellicules d'oxydation du magnésium dans l'oxygène, l'argon, l'azote, l'air ou l'anhydride carbonique humides aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Raymond Darras** et **Jean Païdassi**, présentée par M. Georges Chaudron.

La période initiale de l'oxydation du magnésium dans divers gaz humides a été étudiée par voie micrographique et ses étapes successives ont été décrites et analysées : formation de véritables figures de sublimation précédant l'oxydation proprement dite, oxydation préférentielle à l'aplomb de celles-ci, s'accompagnant d'une anisotropie de croissance du film de magnésie continu, enfin desquamation et transformation de ce dernier en couche poreuse.

Dans des Notes précédentes, nous avons exposé nos résultats relatifs aux cinétiques des réactions du magnésium avec l'oxygène, l'argon, l'azote, l'air et l'anhydride carbonique humides dans l'intervalle 400-600°C [(1) à (4)]. Dans la présente Note, nous nous proposons de résumer nos observations sur la morphologie des films ou des pellicules de magnésie formés dans ces conditions, en insistant sur la période initiale de la réaction, qui présente les particularités les plus intéressantes.

Rappelons que la préparation de surface du magnésium de qualité nucléaire Domal ($Mg > 99,93$ %) utilisé, comportait un polissage mécanique sous eau jusqu'au papier émeri 600, un lavage dans plusieurs bains de toluène, un recuit dans l'argon purifié à 400°C pendant 6 h, une attaque dans une solution alcoolique d'acide nitrique à 10 % pendant 1 mn, et enfin un lavage soigné dans l'alcool. Quant aux gaz mis en œuvre, après purification, ils étaient humidifiés par barbotage dans de l'eau permutée maintenue à 25°C.

L'examen au microscope optique de la surface des plaquettes de magnésium traitées dans les gaz humides, montre que l'apparition du film d'oxyde est souvent précédée par celle de véritables figures géométriques en creux, dont la forme et l'orientation sont spécifiques de chaque grain (5) (*fig.* 1). Ce phénomène de décoration, qui est particulièrement net dans le cas de l'argon et de l'anhydride carbonique humides, est à rapprocher des figures de sublimation mises en évidence par Grall (6) sur le même métal, en opérant sous vide poussé ou sous argon purifié entre 500 et 640°C. Or, dans les présentes conditions opératoires, une certaine sublimation se produit également, car de légers dépôts blanchâtres peuvent être décelés sur les parties froides du tube laboratoire; elle semble favorisée par la présence de traces d'acide résiduelles (notamment des ions NO_3^-), puisqu'à la suite d'un rinçage très soigné des échantillons, notamment par lavage abondant à l'alcool, les figures n'apparaissent que très rarement. Nous pensons que les traces d'ions NO_3^- contribueraient à la destruction du très mince film oxydé superficiel préexistant sur le magnésium ou formé au début du chauffage, et permettraient ainsi le déclenchement prématuré de la subli-

mation en des points favorables. Ceux-ci correspondent probablement à des régions d'énergies superficielles les plus élevées, notamment des émergences de dislocations. D'ailleurs, les figures de sublimation se forment souvent sur des rayures de polissage.

Au stade suivant du chauffage en présence de gaz humides, ces figures de sublimation sont attaquées préférentiellement, une oxydation prenant naissance au fond des cavités et conduisant rapidement à des surépaisseurs par rapport au film d'oxyde environnant, reconnaissables également à leur teinte plus sombre (*fig.* 2). Il s'agit d'une germination d'oxyde d'un nouveau type, induite par la formation préalable des figures de sublimation. Nous pensons que cette germination a surtout pour origine la mise à nu du métal par suite de sa sublimation locale, aucun film d'oxyde n'opposant plus de barrière à la réaction qui peut d'ailleurs s'effectuer partiellement en phase vapeur au voisinage immédiat de la surface de l'échantillon.

Les germes d'oxyde se multiplient progressivement, soit par suite de l'apparition de nouvelles figures de sublimation, soit en raison du développement de fissures locales dans le film continu, mais sans croître beaucoup latéralement, semble-t-il, jusqu'à ce qu'intervienne la desquamation de ce dernier. Celle-ci débute sur les grains de magnésium les plus corrodés, puis se généralise rapidement à tous les grains. Le film continu présente, en effet, une anisotropie de croissance (*fig.* 3) qui s'accentue quand la durée de réaction augmente (*fig.* 4). On sait qu'il s'agit là d'un phénomène assez général pour les pellicules de faible épaisseur; dans le cas de la réaction du magnésium avec l'oxygène sec, Addiss [7] a d'ailleurs pu le préciser, puisqu'en utilisant des monocristaux il a constaté que les plans de base, plus denses en atomes, s'oxydent initialement plus vite que les plans prismatiques. Ajoutons que la desquamation s'accompagne de la transformation de l'oxyde compact (d'autant plus sombre à l'examen micrographique qu'il est plus épais) en oxyde poreux blanc (*fig.* 5), en même temps que la loi de croissance linéaire succède à la loi parabolique.

Dans le cas de l'anhydride carbonique humide, les étapes de l'oxydation sont analogues à celles relatives aux autres gaz considérés; mais leur

EXPLICATION DES FIGURES.

Surfaces d'échantillons de magnésium oxydés dans les conditions suivantes :

Fig. 1. — Argon humide, 475°C; 5 mn (G × 800).

Fig. 2. — Argon humide, 500°C; 4 mn 30 s (G × 800).

Fig. 3. — Azote humide, 550°C; 4 mn (G × 600).

Fig. 4. — Azote humide, 550°C; 8 mn (G × 150).

Fig. 5. — Azote humide, 550°C; 16 mn (G × 150).

Fig. 6. — Anhydride carbonique humide, 500°C; 70 h (G × 600).

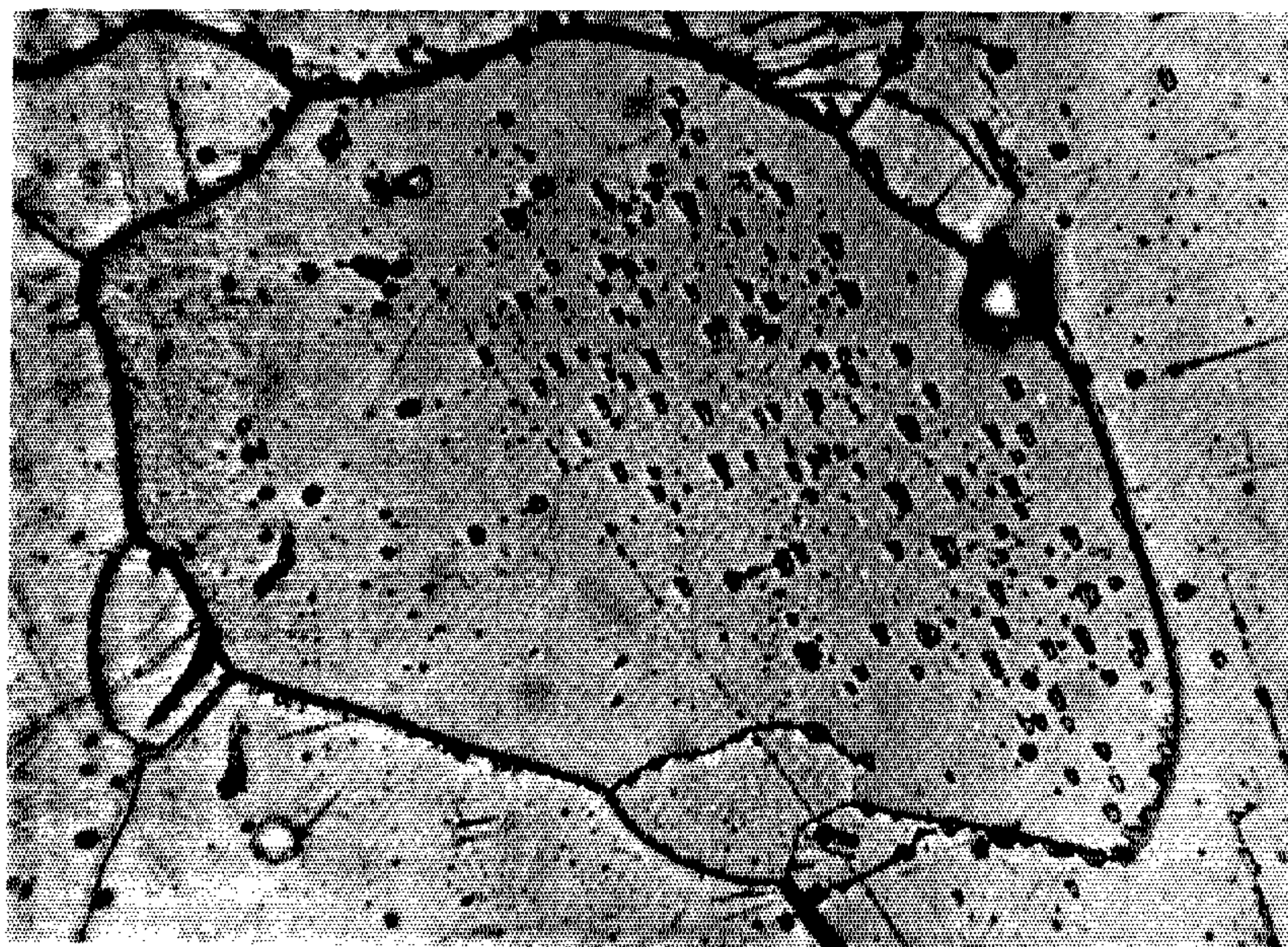


Fig. 1.

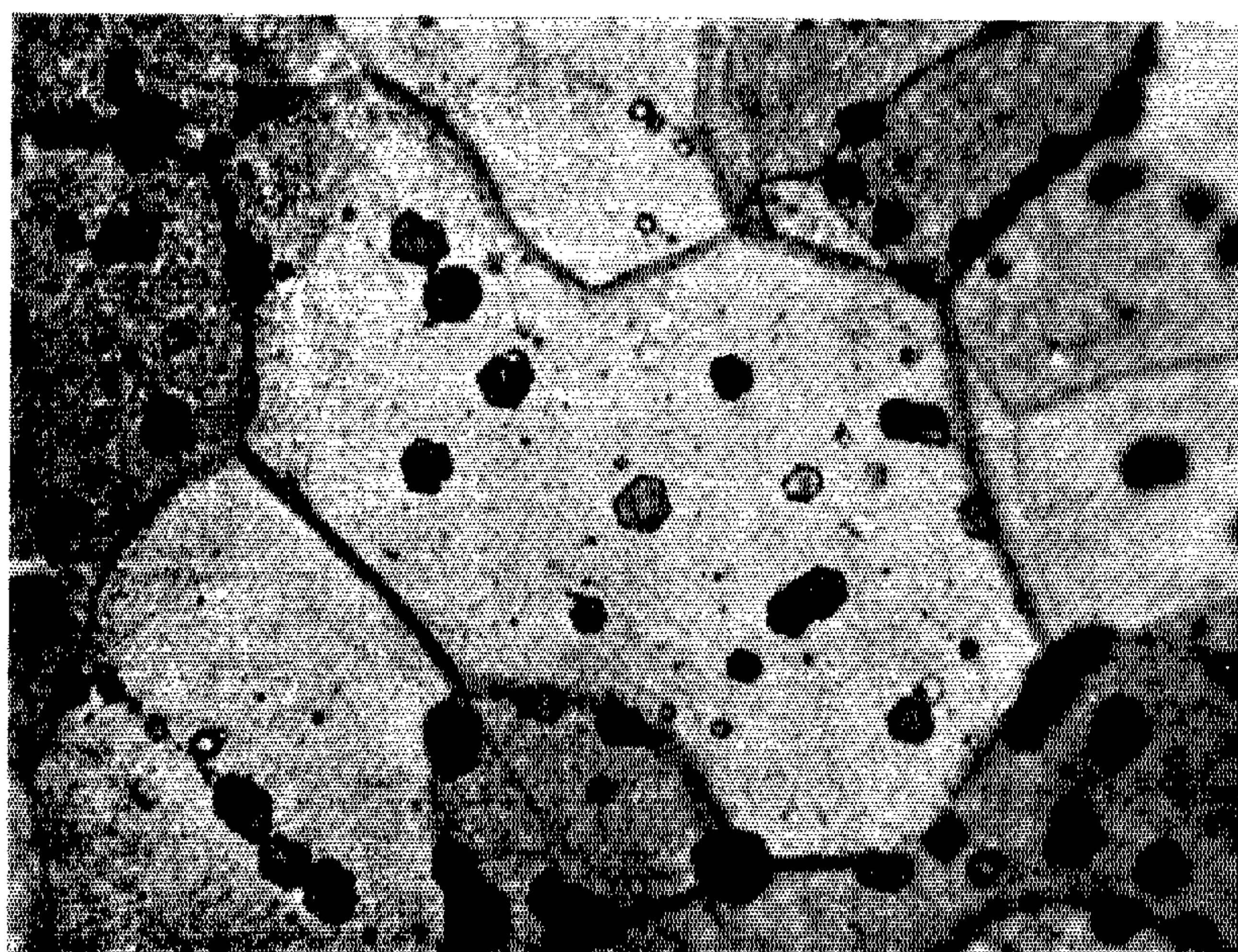


Fig. 2.

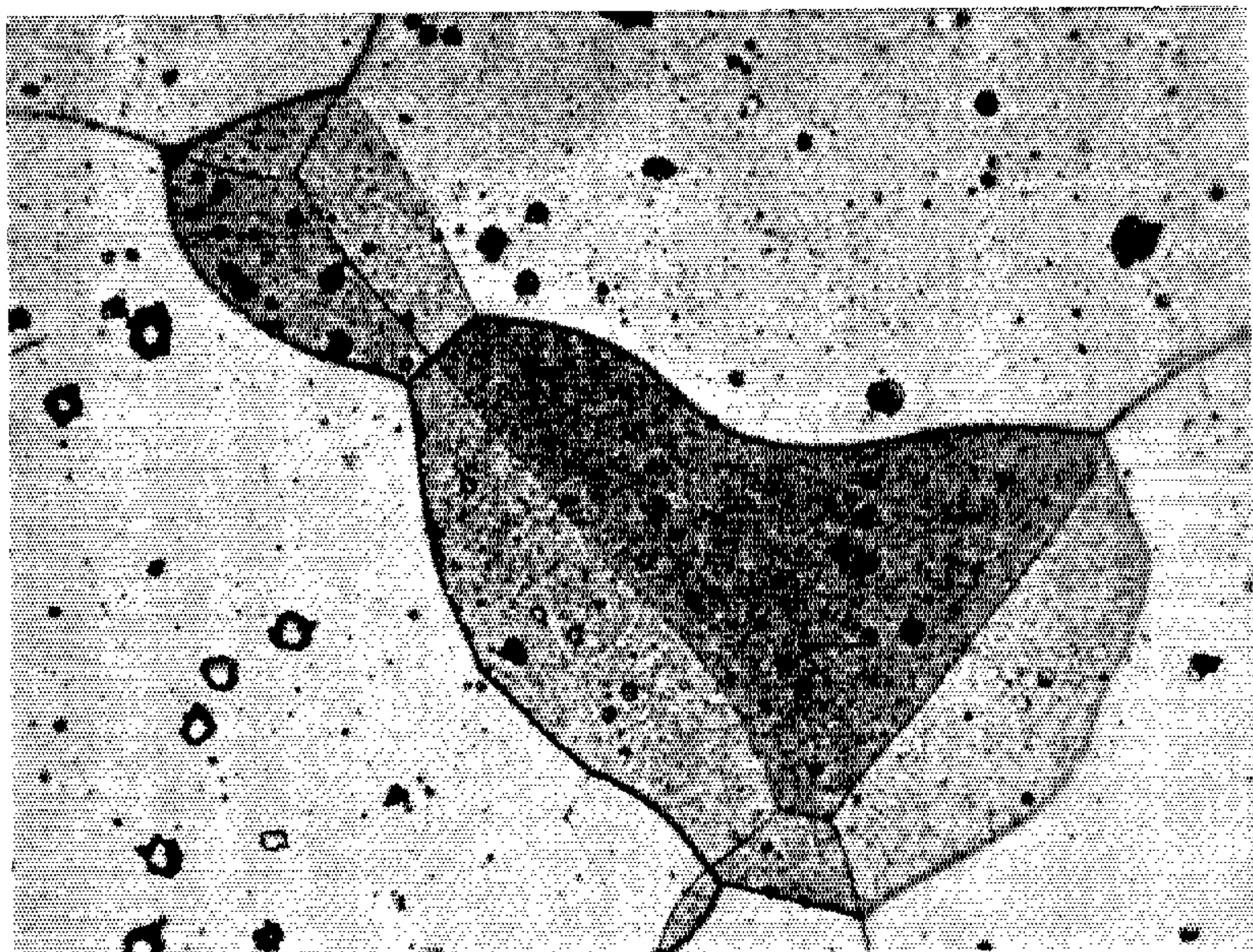


Fig. 3.

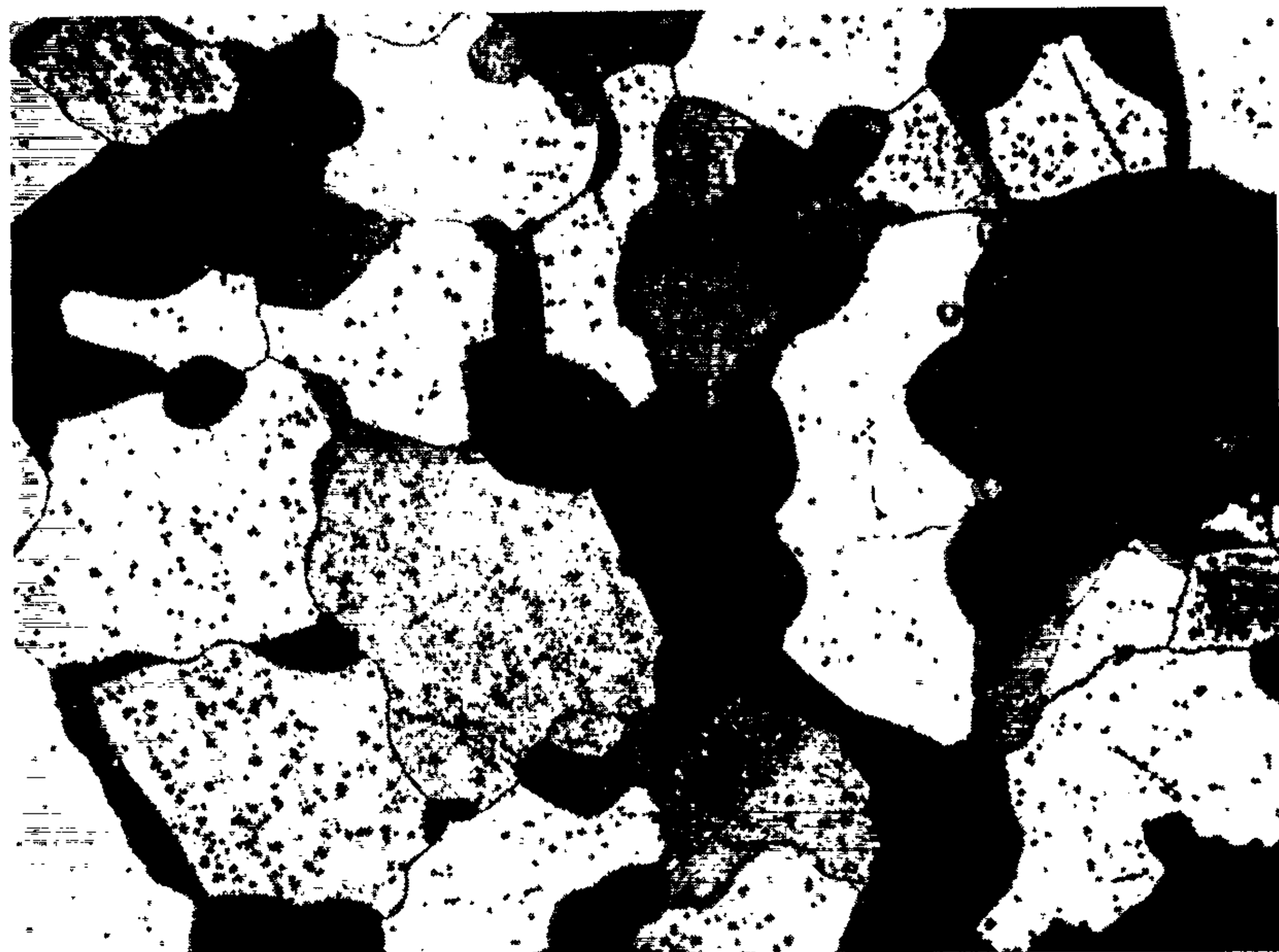


Fig. 4.

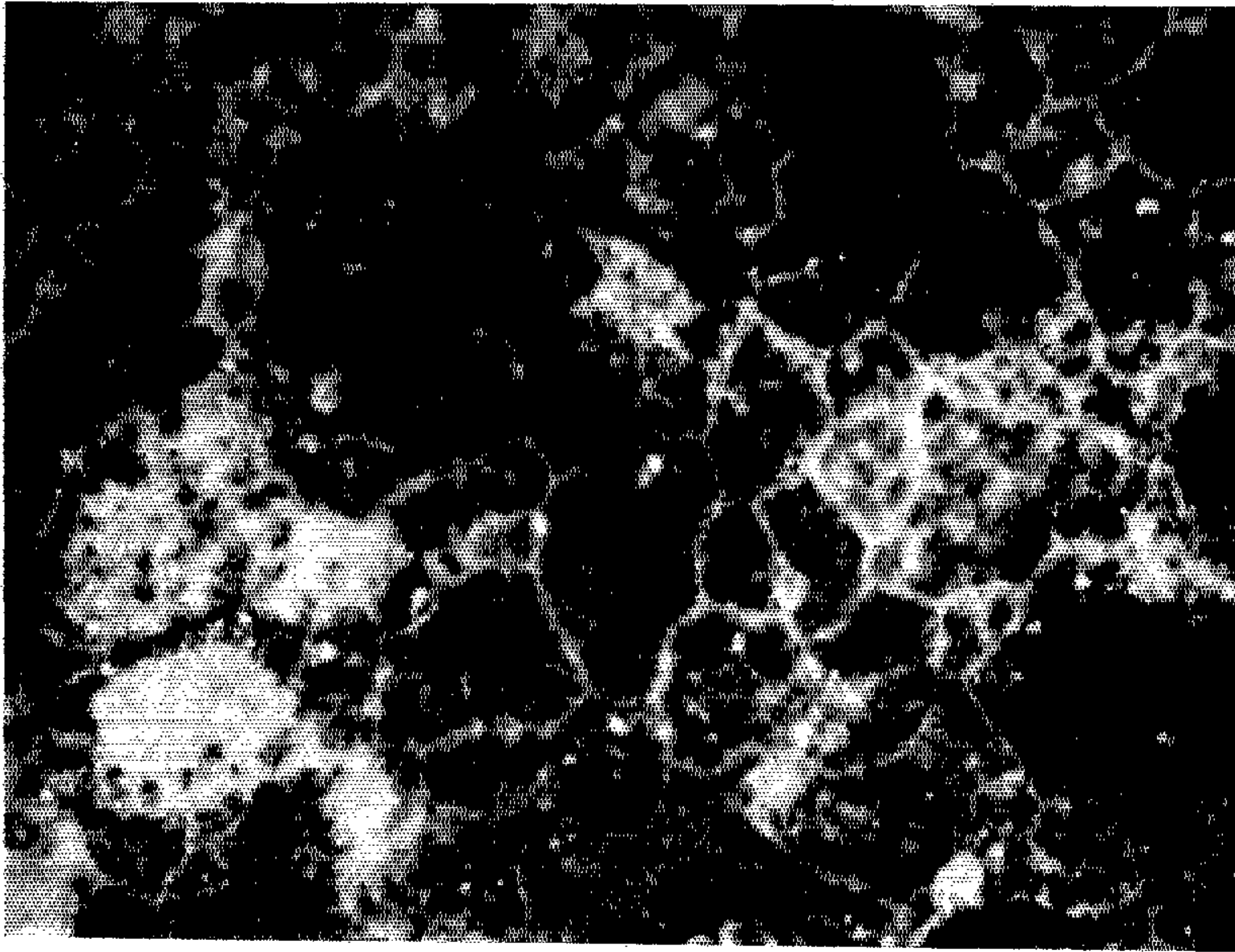


Fig. 5.

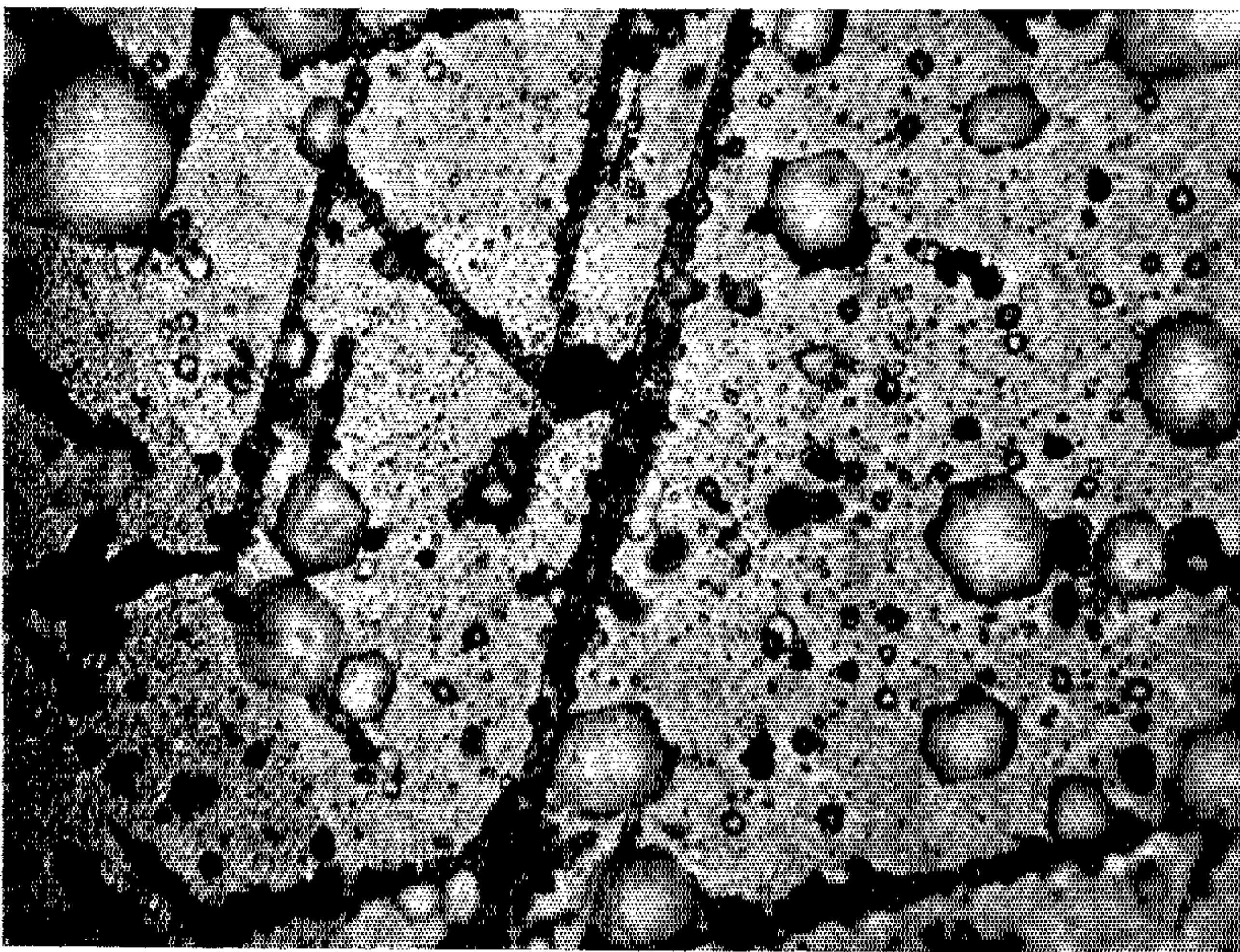


Fig. 6.

succession s'observe à des températures plus élevées (à partir d'environ 475°C pour des temps d'exposition limités à 200 h environ) et pour des durées plus longues. En outre, un autre phénomène apparaît vers 500°C dans les conditions où la pellicule reste encore très mince, compacte et adhérente, c'est-à-dire jusqu'à 100 h d'exposition environ; l'examen de la surface révèle, en effet, une oxydation préférentielle suivant certaines directions privilégiées (*fig.* 6). Nous pensons que celles-ci correspondent à l'intersection de plans de glissements du magnésium, qui auraient joué au cours de l'expérience, avec la surface de l'échantillon.

Effectivement, des études assez récentes sur la déformation de ce métal par traction aux températures élevées (200-400°C) ont montré que celle-ci s'effectue surtout par suite de glissements suivant les plans $[10\bar{1}1]$ et $[10\bar{1}0]$ [(8), (9), (10)]. Or, les directions d'oxydation privilégiées sont en accord avec ce modèle, puisque leur parallélisme avec les bords des figures de sublimation hexagonales impliquent qu'elles appartiennent à des plans prismatiques ou pyramidaux.

Quant à la réaction préférentielle observée suivant ces directions, elle aurait son origine, comme précédemment, dans la mise à nu du métal; mais plutôt, cette fois, par suite du fait que les glissements du réseau ont pour résultat de cisailler le mince film oxydé superficiel préexistant sur le magnésium ou formé au début du chauffage.

Il resterait à préciser la cause des glissements eux-mêmes. On pourrait penser qu'ils sont liés à un début de grandissement de l'échantillon, analogue à celui que nous avons observé dans le gaz carbonique sec (11). Cependant, même à l'aide de mesures dimensionnelles au palmer, nous n'avons pas pu déceler l'apparence d'un tel phénomène, d'ailleurs peu vraisemblable, compte tenu du fait que l'analyse par diffraction électronique a montré que le revêtement est constitué exclusivement de magnésie, conformément aux données thermochimiques [(11), (12)]. Or, cette magnésie ne peut mettre le métal en traction, puisque le rapport des volumes spécifiques MgO/Mg est nettement inférieur à 1.

Sur la base de cette discussion, nous pensons donc plus probable que les lignes de glissements observées se produisent, non pas à la température de l'essai par suite de la croissance du revêtement, mais au cours de la mise en température des échantillons sous atmosphère d'anhydride carbonique, comme résultat de l'anisotropie de dilatation du magnésium.

Cette dernière interprétation est étayée par une observation récente de Johnson et Honeycombe (13) qui, opérant sur du zirconium α, autre métal hexagonal comme le magnésium, ont mis en évidence la formation de lignes de glissements vers 340°C au cours du premier chauffage des échantillons soumis à des cycles thermiques entre 15 et 800°C.

En résumé, des phénomènes d'oxydation préférentielle du magnésium ont pu être mis en évidence, soit sur des figures de sublimation avec forma-

tion de germes d'oxyde d'un type nouveau, soit sur des lignes de glissement du support métallique apparues au cours de l'essai. Dans les deux cas, l'oxydation préférentielle semble conditionnée par la mise à nu du métal.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) R. DARRAS, J. PAÏDASSI et F. LEROY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 869.
(2) R. DARRAS, J. PAÏDASSI et F. LEROY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2753.
(3) R. DARRAS, J. PAÏDASSI et F. LEROY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 903.
(4) R. DARRAS, J. PAÏDASSI et F. LEROY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5126.
(5) R. DARRAS et R. DOMINGET, *Colloque international sur les processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux, et problèmes connexes*, Paris, 10-15 juin 1963 (sous presse).
(6) L. GRALL, *Revue de Métallurgie*, 52, 1955, p. 603.
(7) R. R. ADDISS, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 129.
(8) R. E. REED HILL et W. D. ROBERTSON, *Trans. A. I. M. E.*, 209, 1957, p. 496.
(9) A. R. CHAUDHURI, N. J. GRANT et J. T. NORTON, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 712.
(10) A. R. CHAUDHURI, H. C. CHANG et N. J. GRANT, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 682.
(11) R. DARRAS, D. LECLERCQ et R. DAVID, *J. Mat. Nucl.*, 8, 1963, p. 23.
(12) O. KUBASCHEWSKI et E. L. EVANS, *La Thermochimie en Métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(13) R. H. JOHNSON et R. W. K. HONEYCOMBE, *J. Less Comm. Metals*, 4, 1962, p. 226.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides, Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination absolue de l'oxyréactivité des cokes métallurgiques.* Note (*) de MM. **Paul Rebaudières** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude systématique de l'influence de la granulométrie sur la vitesse de gazéification par l'oxygène de divers cokes métallurgiques entre 450 et 600°C a permis de définir les conditions dans lesquelles la réaction s'opère en régime chimique. C'est ainsi qu'à 450°C, la réactivité par unité de surface B. E. T., déterminée sur des grains de diamètre compris entre 31,5 et 40 μ représente l'oxyréactivité absolue des cokes métallurgiques.

Les oxyréactivités absolues ainsi mesurées sont pratiquement égales. Ce résultat, en accord avec l'égalité des paramètres cinétiques indiquée précédemment, montre que si les cokes examinés ont des textures très différentes, leur origine commune leur confère une structure quasi identique.

Après avoir établi dans quelles conditions on pouvait déterminer l'oxyréactivité des cokes métallurgiques [1], on a poursuivi l'étude cinétique de leur gazéification par l'oxygène en examinant l'influence de la granulométrie.

Étant donné la dimension des particules, dont le diamètre variait entre 10 mm et 10 μ, les mesures de réactivité ont été opérées par la méthode gazométrique, à des températures comprises entre 450 et 600°C.

Les grains sont obtenus par broyage des cokes, puis tamisage à l'aide de tamis à mailles métalliques; ces deux opérations sont très délicates au-dessous de 100 μ.

Le broyage met en évidence une certaine hétérogénéité de texture des cokes, puisque pour le coke de Reden par exemple, la teneur en cendres passe de 6 à 12 % lorsque le diamètre moyen d_m passe de 150 à 17 μ.

En opérant sur les diverses tranches granulométriques du coke de Reden, qui, parmi les six cokes examinés, occupe une position moyenne quant à sa réactivité, on peut établir les variations de la réactivité massique R, en fonction du degré d'usure U; ces variations sont très différentes suivant les valeurs du diamètre moyen des grains d_m et afin de les interpréter on a porté sur la figure 1, les valeurs de la réactivité massique R en fonction de $1/d_m$.

En effet si la réaction a lieu en régime chimique, la réactivité doit être indépendante de d_m; par contre si elle s'opère en régime de diffusion interne la réactivité doit varier proportionnellement à l'inverse de ce diamètre.

Les courbes établies d'après des mesures à 450°C et dont la plus significative correspond à $U = 35$ % — valeur pour laquelle la réactivité est maximale — comportent trois parties :

1° La partie de gauche ($d_m > 0,7$ mm) qui exprime un fort accroissement de la réactivité quand d_m croît, apparaît aberrante; elle traduit effectivement pour ce domaine l'existence d'une hétérogénéité de température au sein des grains de cokes, comme on l'a montré en mesurant simultanément

les températures au centre d'un petit bloc de coke de 10 mm de diamètre et à sa surface au cours d'une combustion opérée à 450°C; la différence constatée : 22°C prouve que, pour des grains de diamètre supérieur à 0,7 mm, les valeurs trouvées pour la réactivité n'ont pas de signification à cette température.

2° La partie centrale pour laquelle d_m est compris entre 0,7 mm et environ 50 μ, révèle que la combustion a lieu en régime de diffusion interne.

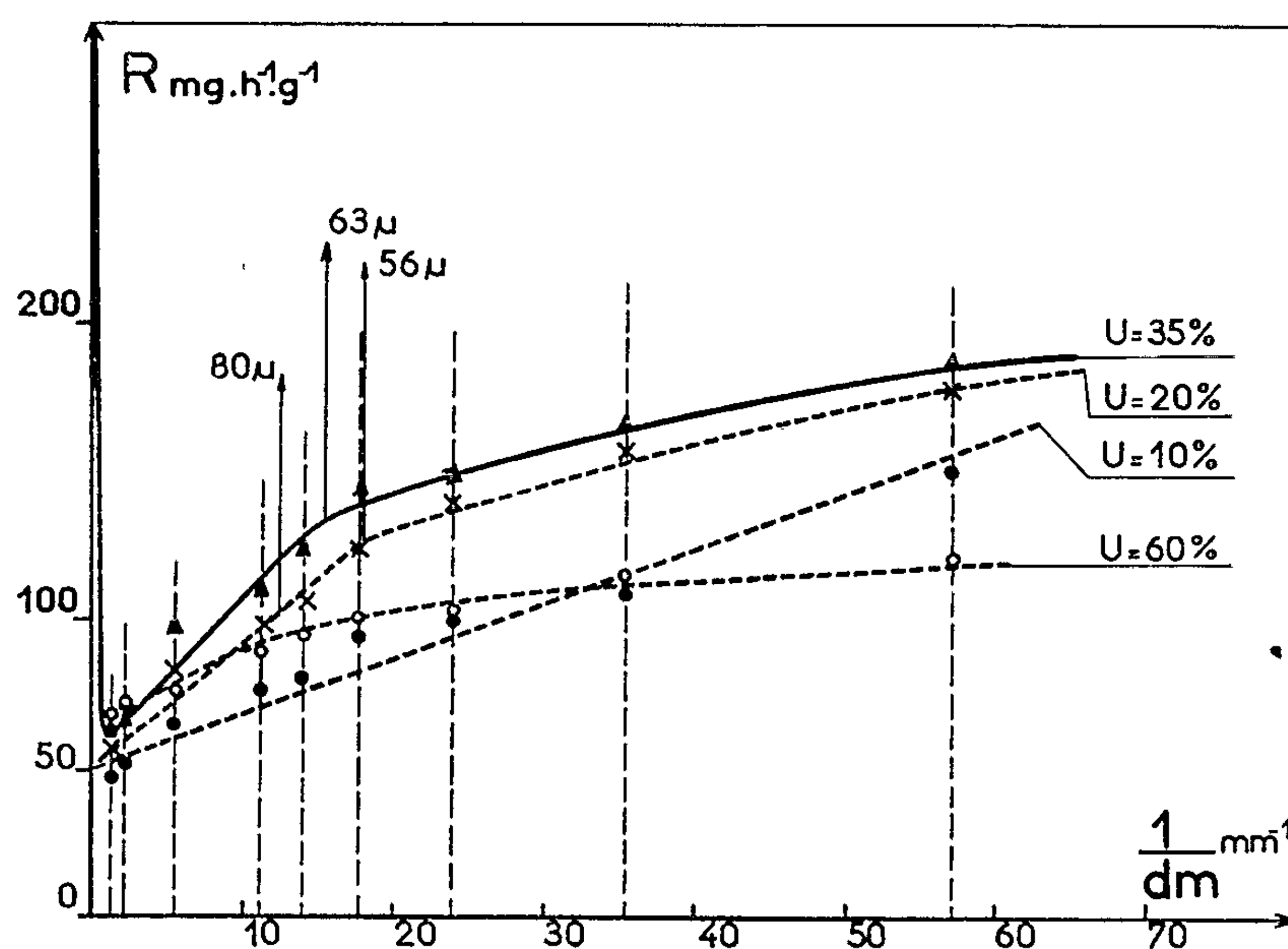


Fig. 1. — Variations de la réactivité massique en fonction de l'inverse du diamètre moyen des grains (coke de Reden).

3° La partie de droite ($d_m < 50$ μ), montre que la combustion s'opère dans un régime proche du régime chimique.

Les courbes relatives à différentes usures traduisent l'évolution de la texture au cours de l'avancement de la réaction. Ainsi pour un degré d'usure de 10 % l'accès à la microporosité du coke s'opère en régime de diffusion interne partielle; pour 20 et 35 %, les pores s'élargissent et les grains les plus fins commencent à réagir en régime chimique et pour 60 % cet élargissement est tel que, quel que soit d_m, l'oxygène pénètre pratiquement dans tous les pores sans diffusion, c'est-à-dire que sa concentration est à peu près égale au centre d'un grain et à sa surface.

On peut d'ailleurs déterminer au-dessous de quel diamètre limite la réaction a lieu en régime chimique, car cette valeur correspond au changement de concavité de la courbe. Ceci permet, en faisant une correction tenant compte du degré d'avancement de la réaction, de calculer la profondeur de pénétration de l'oxygène sans changement de concentration. Égale à la moitié du diamètre limite, cette profondeur de pénétration

chimique atteint 22 μ pour le coke d'Anzin, 27 μ pour le coke de Reden et 45 μ pour le coke de Carling.

Ces nombres classent les trois cokes précédents dans le même ordre que les valeurs de leur réactivité massique. Or la profondeur de pénétration chimique, nécessairement liée à la répartition des pores et à leur dimension, dépend de la texture du coke; cette influence de la texture est confirmée par les variations des surfaces B. E. T.

En effet la surface B. E. T. (mesurée dans l'azote à — 195°C) des grains d'un coke donné augmente quand leur dimension diminue, mais le rapport R/S, c'est-à-dire la réactivité par unité de surface B. E. T. varie comme la réactivité massique R en fonction de $1/d_m$ à 450°C : pour un diamètre inférieur à environ 55 μ, R/S est rigoureusement constant; cela confirme donc l'existence du régime chimique à cette température pour des grains suffisamment petits.

Par contre, à 525°C les valeurs de R/S croissent constamment avec $1/d_m$ et la combustion des grains les plus fins (10 μ) ne s'opère pas en régime chimique : mais, même à cette température on est encore loin du régime de diffusion intégral puisqu'il faut atteindre 600°C pour que R/S varie linéairement avec $1/d_m$.

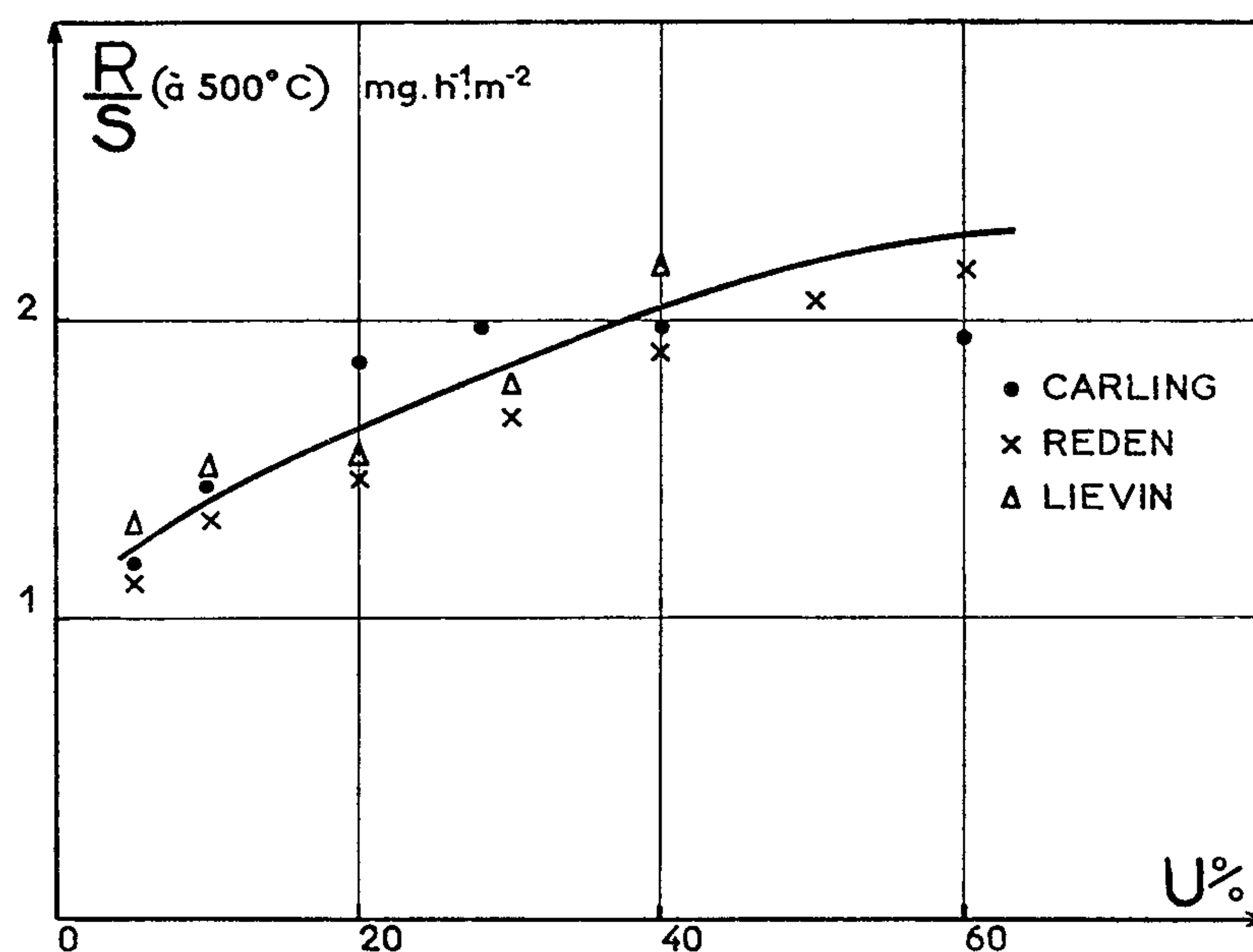


Fig. 2. — Variations des réactivités par unité de surface B. E. T. de trois cokes en fonction du degré d'usure.

Entre le régime chimique et le régime de diffusion interne dans lequel la réaction s'opère uniquement à la surface des grains, il existe donc un régime intermédiaire pour lequel la profondeur de pénétration chimique n'est pas négligeable vis-à-vis des dimensions des grains.

Les limites de température, dans lesquelles existe ce régime intermédiaire, sont sensiblement les mêmes pour les six cokes métallurgiques étudiés, puisqu'à 500°C, pour des grains de diamètre moyen : 0,7 mm, c'est-à-dire avec une diffusion interne importante, la réactivité par unité de surface B. E. T. de ces cokes, a la même valeur à une usure donnée, comme le montre la figure 2, représentant les variations de R/S en fonction de U, pour les cokes C, R, et L; les points correspondant à ces trois cokes dont les réactivités massiques sont très différentes, se placent en effet sur une seule courbe (*fig.* 2) qui croît de 1,2 à 2,3 $mg.h^{-1}.m^{-2}$ lorsque U passe de 5 à 60 %. Il en est *a fortiori* de même à 450°C en régime chimique (grains : 31,5-40 μ) : R/S, passe de 0,1 à 0,2 $mg.h^{-1}.m^{-2}$ pour les mêmes variations du degré d'usure.

L'étude granulométrique a donc permis de définir des conditions dans lesquelles la réaction de l'oxygène avec les six cokes métallurgiques étudiés s'opère en régime chimique, par exemple : 450°C avec des grains de diamètre compris entre 31,5 et 40 μ.

Dans ce cas, on peut dire que la réactivité par unité de surface B. E. T. représente l'oxyréactivité absolue des cokes métallurgiques.

Les oxyréactivités absolues de ces cokes sont pratiquement égales, ce qui rejoint l'égalité des paramètres cinétiques déjà mentionnée [1] et indique que leur communauté d'origine (houilles à coke) leur confère une structure quasi identique.

L'égalité entre 450 et 600°C des réactivités par unité de surface B. E. T. relatives aux divers cokes, montre de plus que l'évolution du régime chimique vers le régime de diffusion interne s'opère dans les mêmes limites de température, bien que leurs textures, liées aux conditions de préparation, soient assez différentes.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) H. Guérin et P. Rebaudières, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2341.

(Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles de la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude diélectrique des liquides associés par liaisons hydrogène.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **André Weisbecker**, transmise par M. Georges Champetier.

L'application de la relation de Onsager à l'eau et à un certain nombre d'alcools conduit à la notion d'un moment permanent indépendant de la température et égal à 3 D. Ce moment serait celui de la liaison hydrogène, ce qui s'interprète par la polarisation de l'un des atomes d'oxygène par l'oxhydrile porté par l'autre.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la relation de Onsager relative à la permittivité électrique d'un liquide pur se généralisait au cas d'un mélange, et s'écrivait alors, en utilisant le système u. é. s. :

$$P = \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2+2)^2} = \frac{4\pi}{9kT}\sum_r N_r\mu_r^2 = C\sum_r N_r\mu_r^2,$$

N_r désigne le nombre de molécules par unité de volume du constituant de moment permanent μ_r. Dans le cas de mélanges binaires exempts d'association, P doit être alors une fonction linéaire du volume partiel de l'un des constituants, du moins en l'absence de contraction, ce qui est bien vérifié dans des cas déjà signalés, auxquels nous joignons celui du mélange tétrahydrofurane-oxyde d'éthyle qui vient d'être étudié au laboratoire.

Nous avons cherché à étendre ces considérations à l'étude du comportement des liquides associés par liaison hydrogène. On peut considérer que dans de tels liquides, les N molécules A s'associent d'une manière très variée en groupements A_r au nombre de N_r, avec la relation

$$N = \sum_r rN_r.$$

Il paraît difficile de préciser la valeur du moment de tels groupements, mais on peut en avoir une idée en utilisant la relation simple déduite ([2]) dans le cas de chaînes comportant des rotations libres :

$$\mu_r^2 = r\mu_0^2,$$

μ_0 désignant le moment de la molécule A isolée. On devrait avoir dans ces conditions l'expression suivante de la polarisation du mélange

$$P = C\sum_r N_r\mu_r^2 = C\sum rN_r\mu_0^2 = CN\mu_0^2,$$

de sorte que la formation de chaînes ne devrait pas avoir d'influence sur la valeur de P, résultat extrêmement éloigné de la réalité.

Même si de telles considérations doivent être considérées comme très approximatives, elles nous ont paru condamner toute tentative d'inter-

préter la valeur élevée de la permittivité ε des alcools par exemple uniquement par la composition des moments permanents des molécules constitutives. Nous avons adopté une autre voie, en considérant *a priori* que la relation de Onsager restait valable pour ce type de liquides, et en se servant de cette relation pour calculer un certain moment apparent. Nous obtenons alors les résultats suivants à 20°C :

	ε.	μ(D).
Eau	80,37	3,11
Méthanol	33,60	2,92
Éthanol	25,07	3,01
n-propanol	20,65	3,03
Isopropanol	19,90	3,02
n-butanol	17,90	3,07
n-octanol	9,95	2,75

En conclusion, dans un grand nombre de cas, on peut parler d'un moment apparent bien défini. De plus, la relation de Onsager rend bien compte des variations thermiques de la permittivité avec l'hypothèse d'un moment invariable, ainsi que le montrent les données suivantes relatives au méthanol et à l'éthanol.

Méthanol :

t(°C)	— 100	— 50	0	20	40
μ(D)	2,89	2,91	2,906	2,92	2,914

Éthanol :

t(°C)	— 120	— 40	0	20	50
μ(D)	2,96	3,07	3,06	3,01	2,88

En conclusion, nous pouvons considérer que tout se passe comme si dans ces liquides associés, existait une entité, en nombre égal à celui des molécules, et possédant un moment permanent aux environs de 3 D. Il ne peut s'agir de la molécule isolée dont le moment est très sensiblement plus petit (1,84 D pour l'eau, 1,70 D pour les alcools). Aussi, formulons-nous l'hypothèse suivante : le moment permanent de 3 D représente la contribution d'une liaison hydrogène, dont le nombre est du même ordre de grandeur que celui des molécules. Nous avons donné au début de cette étude une raison qui nous paraît suffisante que l'association ne modifie que peu la valeur de P. Il reste à interpréter cette valeur particulièrement élevée du moment, ce qui ne présente aucune difficulté, le moment total de la liaison étant la somme du moment permanent μ_0 de la liaison O—H et du moment induit par le champ de μ_0 par suite de la polarisation de l'atome d'oxygène lié, et qui est de même sens que μ_0. Le calcul approximatif de cet effet montre que sa grandeur comporte des valeurs très acceptables de la polarisabilité de l'oxygène.

En conclusion, il semble que l'interprétation des valeurs de la permittivité diélectrique soit une méthode particulièrement intéressante d'étude de la liaison hydrogène.

(*) Séance du 9 décembre 1964.
(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
(2) MARCHAL, *Thèse*, Strasbourg, 1957.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences de Nancy, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'énergie d'activation des solutions aqueuses sursaturées de saccharose.* Note (*) de M. **Nicolas Tikhomiroff**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des pertes diélectriques en fonction de la fréquence $\varepsilon'' = f(\nu)$ permet d'atteindre la valeur de la fréquence ν_c pour laquelle l'absorption est maximale et de calculer par voie de conséquence, l'énergie d'activation correspondant aux phénomènes de précristallisation. En associant ces mesures à celles de la variation de volume on peut déterminer les variations ΔF de l'énergie utilisable et ΔS de l'entropie.

A. *Mode opératoire.* — Les solutions sont préparées dans les conditions habituelles : sous réfrigérant ascendant, sous agitation et à température nettement plus élevée que celle à laquelle elles sont utilisées. Les solutions se trouvent au cours de leur préparation dans un état de sous-saturation qui facilite la destruction de l'édifice cristallin.

Les solutions sont introduites chaudes dans la cellule de laboratoire de l'appareil. Nous avons utilisé un « multidekameter » comportant deux circuits oscillants qu'on doit régler à la résonance. Un circuit comprend la cellule-laboratoire, l'autre une capacité cylindrique qui permet d'amener les deux circuits à la résonance. Lorsque la solution évolue, la résonance est détruite : on la rétablit à l'aide d'une capacité complémentaire dont la valeur est lue sur l'appareil.

Nous pouvons balayer une gamme de fréquences allant de 0,15 à 12 MHz.

Dans une première série d'expériences nous avons étudié une solution saturée pour laquelle nous avons tracé la courbe donnant l'absorption en fonction de la fréquence pour un âge déterminé.

Dans une seconde série d'expériences nous avons effectué des mesures sur des solutions de sursaturation égale à 1,47 (identiques à celles que nous avons utilisées dans l'étude au microcalorimètre et par dilatométrie).

D'autre part, nous disposions d'une solution témoin qui nous permettait de saisir l'instant de la cristallisation.

B. *Résultats enregistrés. — La courbe pour une solution saturée est constante dans le temps;* elle présente un minimum pour une fréquence de 5 000 kHz.

Les courbes (*fig.* 1) relatives aux solutions sursaturées en cours d'évolution présentent un minimum de pertes pour un domaine de fréquences comprises entre 800 et 1100 kHz (à l'exception de la courbe correspondant à la solution de 180 h d'âge). La fréquence la plus basse, 800 kHz, concerne une solution au début de la cristallisation.

Le minimum d'absorption pour les solutions sursaturées a lieu pour une fréquence plus faible que pour la solution saturée.

La figure 2 représente les pertes en fonction du temps pour diverses fréquences. Nous voyons apparaître pour des fréquences comprises entre

0,15 et 4 MHz des minimums, pour des fréquences comprises entre 0,4 et 1,5 MHz ces minimums s'estompent pour donner naissance à des courbes avec des points d'inflexion, pour des fréquences supérieures à 1,5 MHz nous avons des maximums.

C. *Interprétations des résultats.* — Le fait que le minimum d'absorption (*fig.* 1) pour les solutions sursaturées a lieu pour une fréquence plus

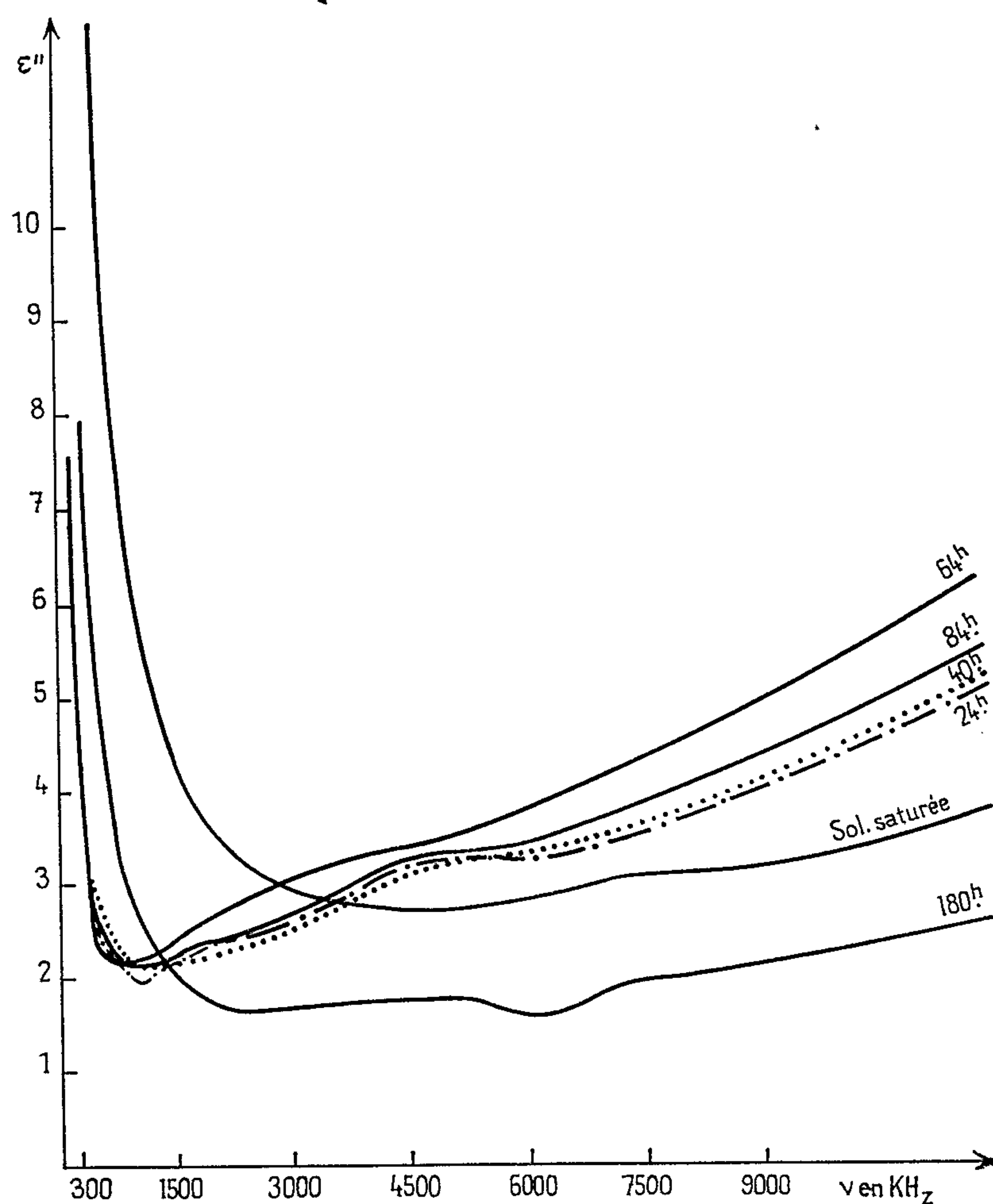


Fig. 1. — Pertes diélectriques d'une solution aqueuse sursaturée de saccharose en fonction de la fréquence.

faible que pour une solution sursaturée est favorable à l'hypothèse d'associations moléculaires au sein de la solution sursaturée.

L'examen des courbes tracées sur la figure 2 montre que les minimums, les points d'inflexion et les maximums apparaissent durant la période de précristallisation.

L'interprétation des courbes tracées sur la figure 2 présente de grandes difficultés si nous raisonnons sur des solutions évoluant dans le cadre

de fréquences constantes. Par contre, si nous considérons un modèle équivalent dans lequel la solution resterait stable et la fréquence évoluerait nous pourrions interpréter l'apparition des maximums et des minimums que nous avons constatés.

Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence présente un maximum pour une fréquence ν_c déterminée. Un déplacement des fréquences vers les basses fréquences se traduirait par une augmentation des pertes pour

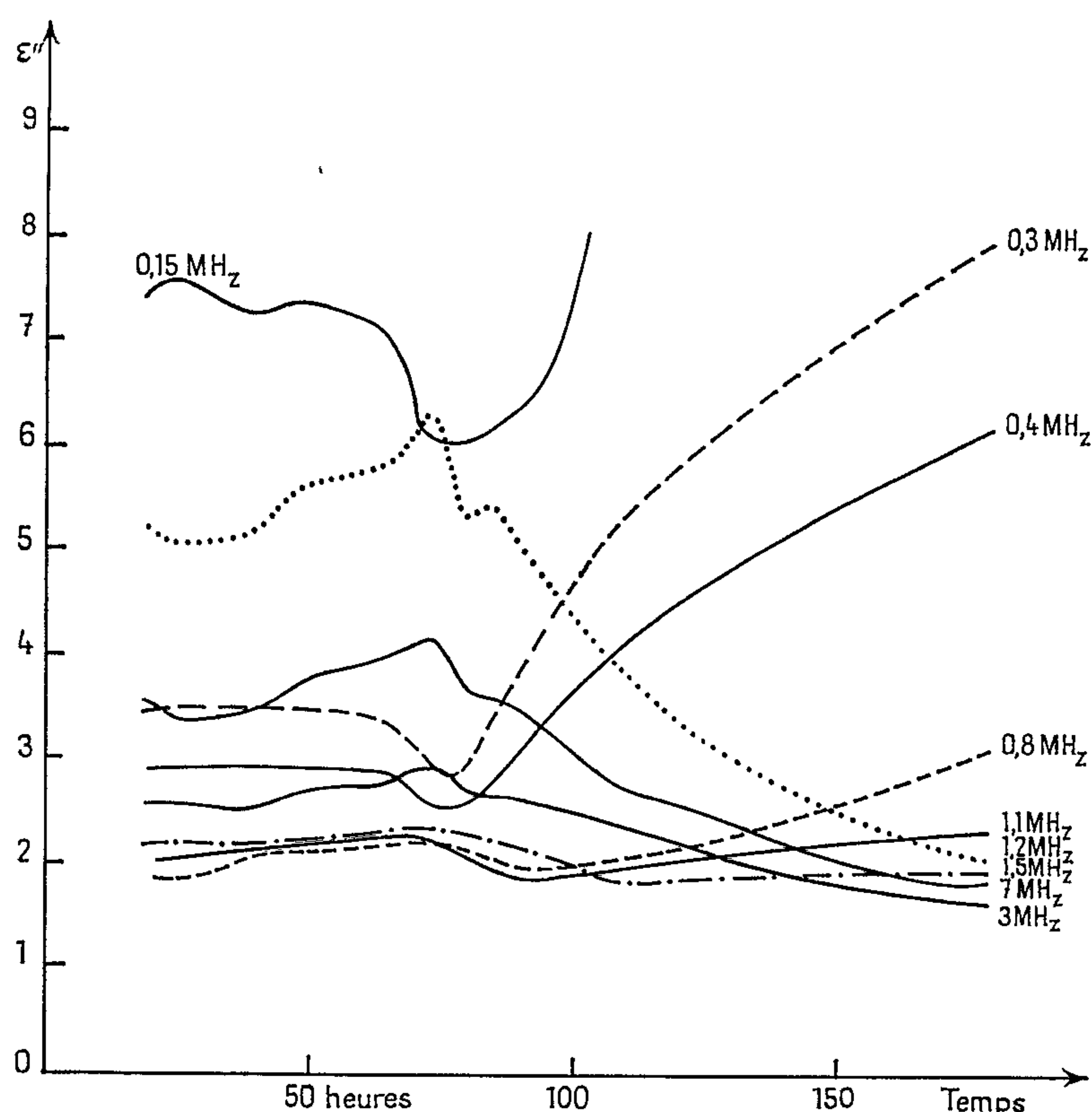


Fig. 2. — Pertes diélectriques d'une solution aqueuse sursaturée de saccharose en fonction du temps.

des fréquences supérieures à ν_c et à une diminution pour des fréquences inférieures à ν_c et pour des fréquences voisines de ν_c il n'y aurait peu ou pas de variation.

C'est ce que nous avons enregistré au cours de nos expériences, car une association moléculaire provoque un déplacement de la fréquence pour laquelle l'absorption est maximale vers les basses fréquences.

Nous pouvons donc, à partir des courbes de la figure 2 tracer les pertes dues uniquement à l'association moléculaire en fonction de la fréquence. Nous obtenons la courbe de la figure 3 qui nous permet de déterminer la fréquence ν_c relative à l'association moléculaire.

Connaissant ν_c, il nous est possible de calculer l'énergie d'activation d'après l'équation

$$(1) \qquad \nu_c = A e^{-\frac{U}{kT}},$$

où U, énergie d'activation.

Nous avons indiqué dans une Note précédente ([1]) que la précristallisation s'accompagnait d'une variation de volume de la solution : une augmentation suivie d'une diminution. La diminution apparaît avant la cristallisation. A l'état actuel de nos études nous pensons que l'association moléculaire, dans le cas des solutions aqueuses sursaturées de saccharose met en jeu des liaisons hydrogène intermoléculaires qui justifient la contraction de volume que nous avons constatée.

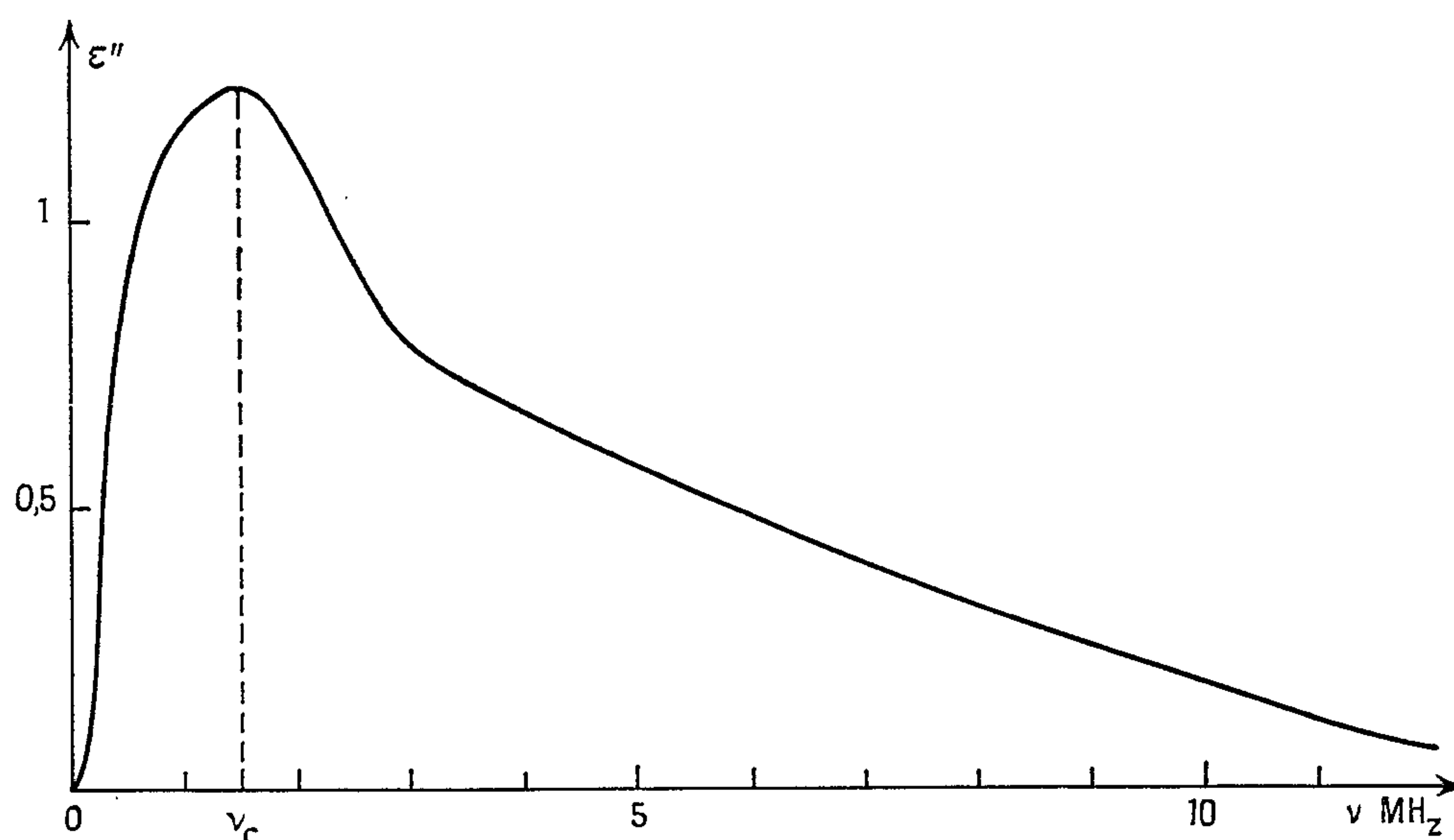


Fig. 3. — Pertes diélectriques dues à l'association moléculaire dans une solution aqueuse sursaturée de saccharose.

Nous pouvons écrire

$$(2) \qquad \Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial P}\right)_V = -RT\left(\frac{\partial \log_n k}{\partial P}\right)_T.$$

A partir de cette équation il est possible de calculer ΔF. L'équation thermodynamique $\Delta F = \Delta H - T\,\Delta S$ nous donne la valeur de ΔS puisque $\Delta H = U =$ énergie d'activation dont nous connaissons la valeur d'après l'équation (1).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) N. Tikhomiroff, R. Filippi, J. P. Grimaldi et F. Putrini, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6407.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., 26, rue du 141e-R. I. A., Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure et propriétés en torsion de filaments de pyrographite.* Note (*) de MM. **Étienne Brouzet**, **René Blanchard**, **René Conte** et **Jean Geneste**, transmise par M. Louis Néel.

Des filaments de pyrographite ont été obtenus par pyrolyse de gaz naturel; leurs propriétés mécaniques en torsion ont été étudiées et leur section droite examinée par microscopie électronique et métallographique. La dispersion des constantes mécaniques pourrait être liée à des différences de structure.

Les filaments de graphite ont été étudiés par de nombreux chercheurs [(1), (6)]. Aux rayons X les plans (001) du graphite apparaissent parallèles à l'axe du filament (3); certains auteurs ont pensé qu'il s'agit en réalité de couches cylindriques de graphite, d'autres qu'on est en présence d'une feuille de quelques centaines d'angströms d'épaisseur enroulée sur elle-même. Les propriétés mécaniques en traction sont exceptionnellement élevées : charges de rupture de l'ordre de 2 000 kg/mm², limite élastique de 10^{-2}, module de Young d'environ 7.10^{12} dynes/cm² (6).

Comme nous l'avons observé pour les poils de fer, les propriétés en torsion peuvent être très différentes (7). Nous avons, pour cette raison, repris l'étude mécanique dans ces conditions, sur des échantillons produits par pyrolyse de gaz naturel à température relativement basse (900°C). Ces filaments poussent sur un substrat de graphite, peuvent atteindre une longueur de quelques centimètres et ont un diamètre moyen de 20 μ.

Lors de mesures statiques effectuées sur une quinzaine d'échantillons, le module de rigidité variait entre 2 500 et 8 000 kg/mm² (± 20 %, dus à l'imprécision sur le diamètre), sans corrélation apparente avec les caractéristiques macroscopiques, et restait indépendant de la température entre 300 et 77°K. La rupture avait lieu sans aucune déformation plastique. Les déformations élastiques supportées étaient comprises entre 1,5 et 5.10^{-2},

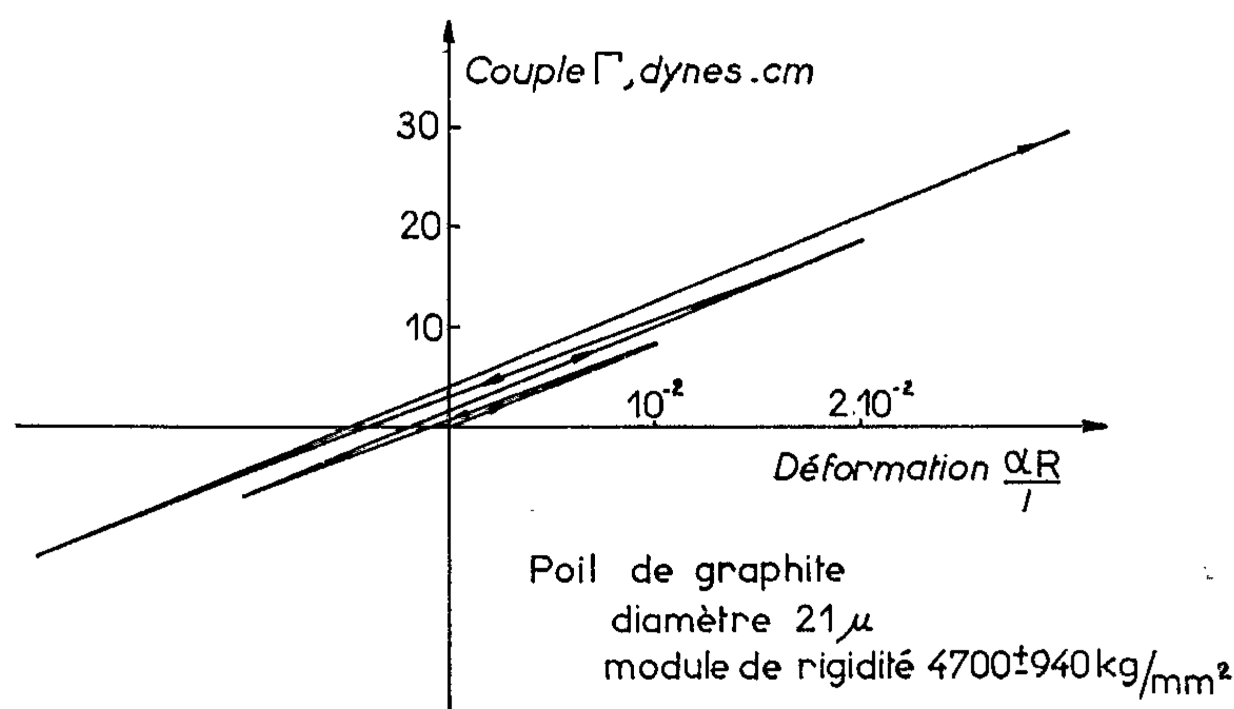


Fig. 1.

nombres en bon accord avec les valeurs données en traction. Torsions et détorsions alternées entraînaient une légère diminution du module comme le montre la courbe couple-déformation de la figure 1. Des mesures dyna-

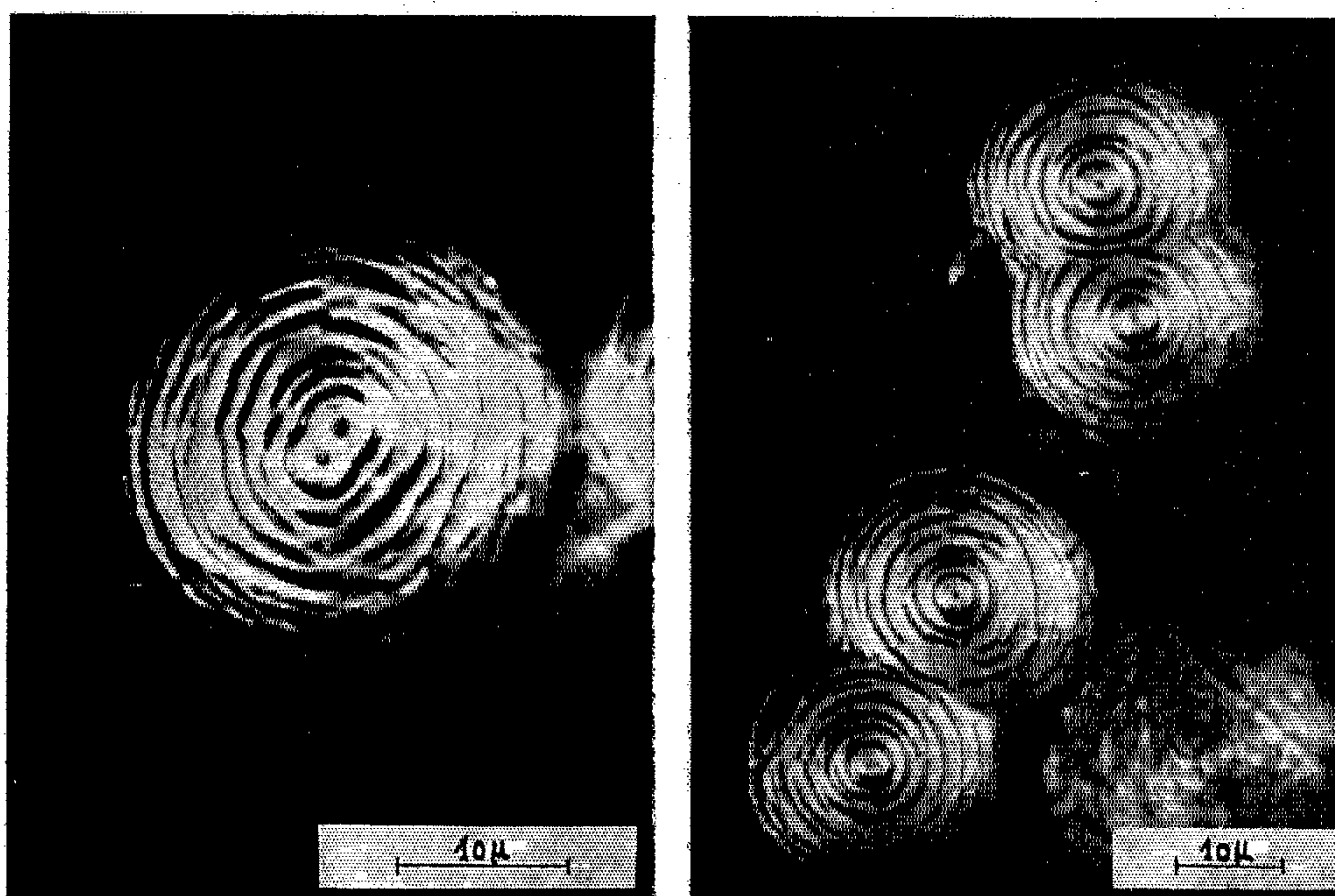


Fig. 2.

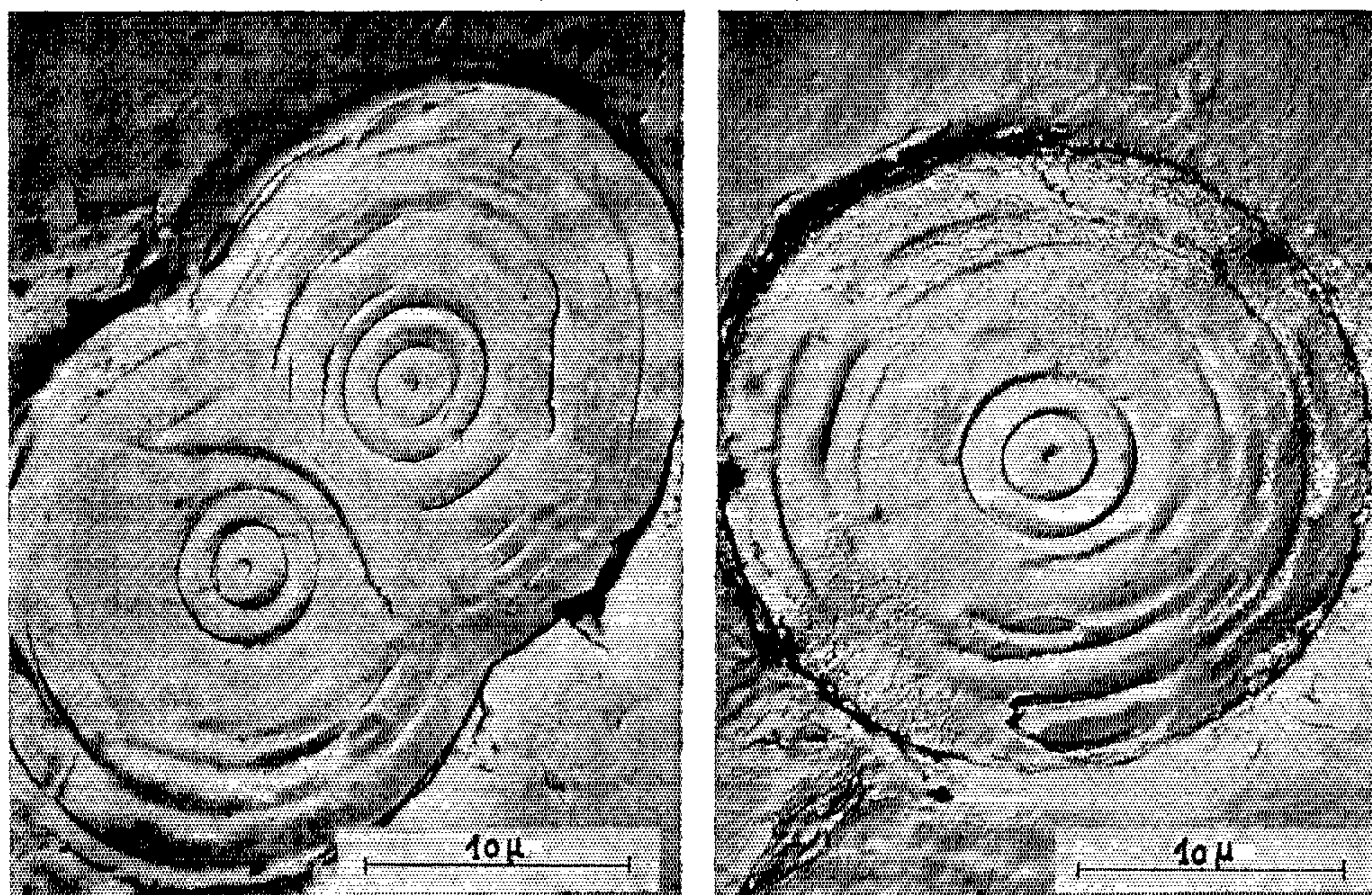


Fig. 3.

miques nous ont permis de mesurer l'amortissement d'oscillations libres de torsion. Le décrément logarithmique, indépendant de l'amplitude, variait de 4.10^{-3} à la température ambiante à $2,8.10^{-3}$ à 77°K.

Pour essayer d'interpréter la dispersion observée sur les valeurs du module de rigidité, nous avons procédé à un examen systématique de la section par microscopie électronique et métallographique. Après polissage électrolytique ou par bombardement ionique, nous avons opéré sur doubles répliques argent carbone avec ombrage platine. Les clichés présentés sur les figures 2 et 3 ne permettent pas de distinguer entre les deux hypothèses envisagées par les auteurs mais, la multiplicité et la forme des « germes » (fait qui ne semble pas avoir été rapporté jusqu'ici) peut tout au moins expliquer la dispersion des valeurs des constantes mécaniques.

(*) Séance du 23 novembre 1964.
(1) DAVIS, SLAWSON et RIGBY, *Nature*, 171, 1953, p. 756.
(2) HOFER, STERLING et MAC CARTNEY, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1153.
(3) L. MEYER, *Proc. of 1957 Conference on Carbon*, Pergamon Press, London, p. 451.
(4) L. MEYER, *Z. Kristallographie*, 109, 1957, p. 61.
(5) R. BACON, *Growth and perfection of crystals*, J. Wiley and Sons, 1958, p. 197.
(6) R. BACON, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 283.
(7) R. CONTE, B. DREYFUS et L. WEIL, *Act. Metal.*, 10, 1962, p. 1125.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*,
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la variation au cours du temps de la constante diélectrique du sulfate de glycocolle.* Note de M. **Francis Gilletta**, transmise par M. Louis Néel.

La constante diélectrique du sulfate de glycocolle correspondant à un champ électrique parallèle à l'axe ferroélectrique, possède, dans la phase ferroélectrique, la propriété de diminuer au cours du temps (1).

Nous avons vérifié antérieurement que le champ alternatif de mesure ne perturbe pas la répartition des domaines, à condition de ne l'appliquer que pendant quelques minutes.

Par contre, à température constante, cette répartition des domaines varie lentement : on peut constater, à l'aide de figures de corrosion, que les domaines sont en majeure partie constitués par des cylindres dont la génératrice est sensiblement parallèle à l'axe ferroélectrique, et dont les bases, situées sur les faces de la lame dont on mesure la constante diélectrique, ont des formes compliquées. Au cours du temps, le volume de chaque domaine augmente, de sorte que la surface totale des murs des domaines diminue.

Afin d'étudier quantitativement s'il existe un lien entre les valeurs de ε' et la surface totale des murs des domaines, nous avons réalisé l'expérience suivante :

Deux lames de mêmes dimensions géométriques ont été taillées dans le même cristal de sulfate de glycocolle. Elles ont subi le même traitement thermique (chauffage au-dessus du point de transition, puis refroidissement à 26°C). La constante diélectrique de l'une a été mesurée au cours du temps (*fig.* 1). L'autre a été soumise à des corrosions successives. Ceci

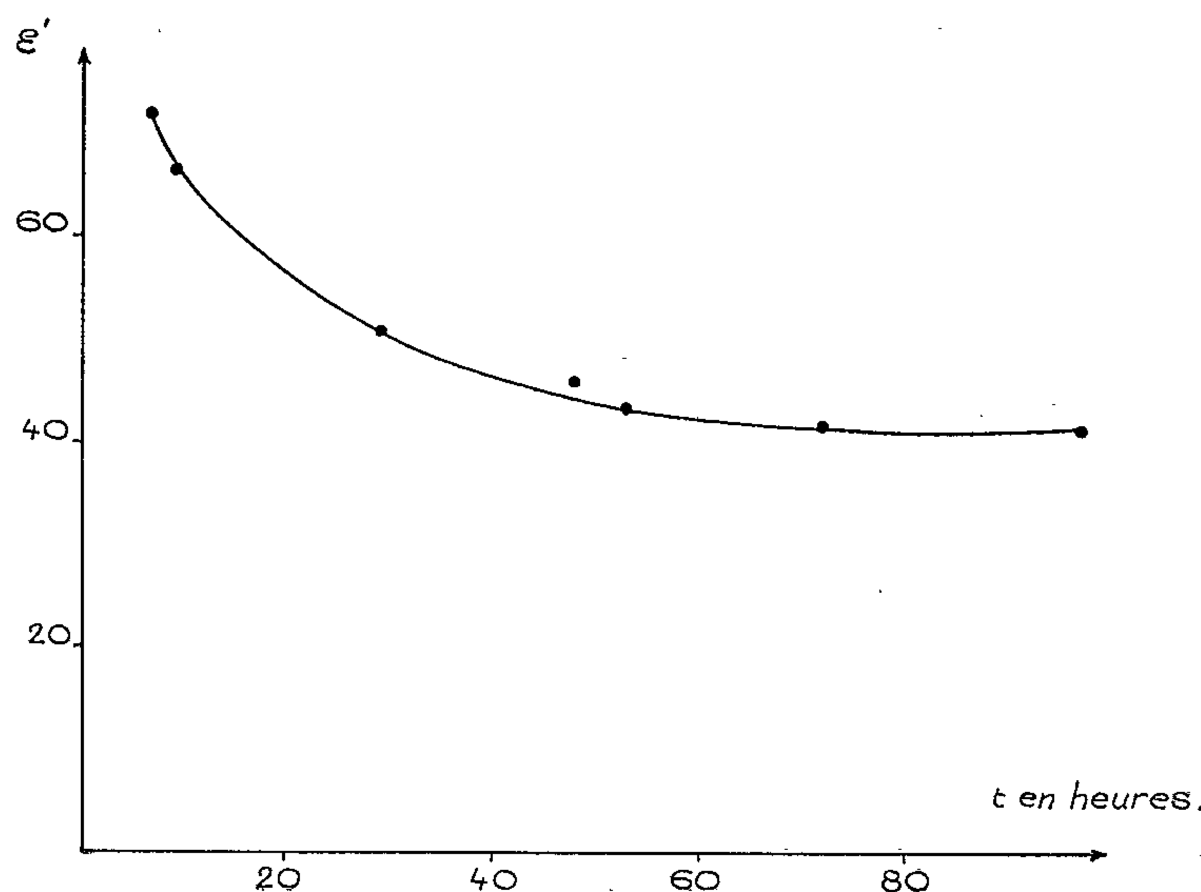


Fig. 1.

permet de mesurer au planimètre les surfaces des bases des domaines et d'en déduire la surface totale des murs des domaines par unité de volume de cristal (*fig.* 2).

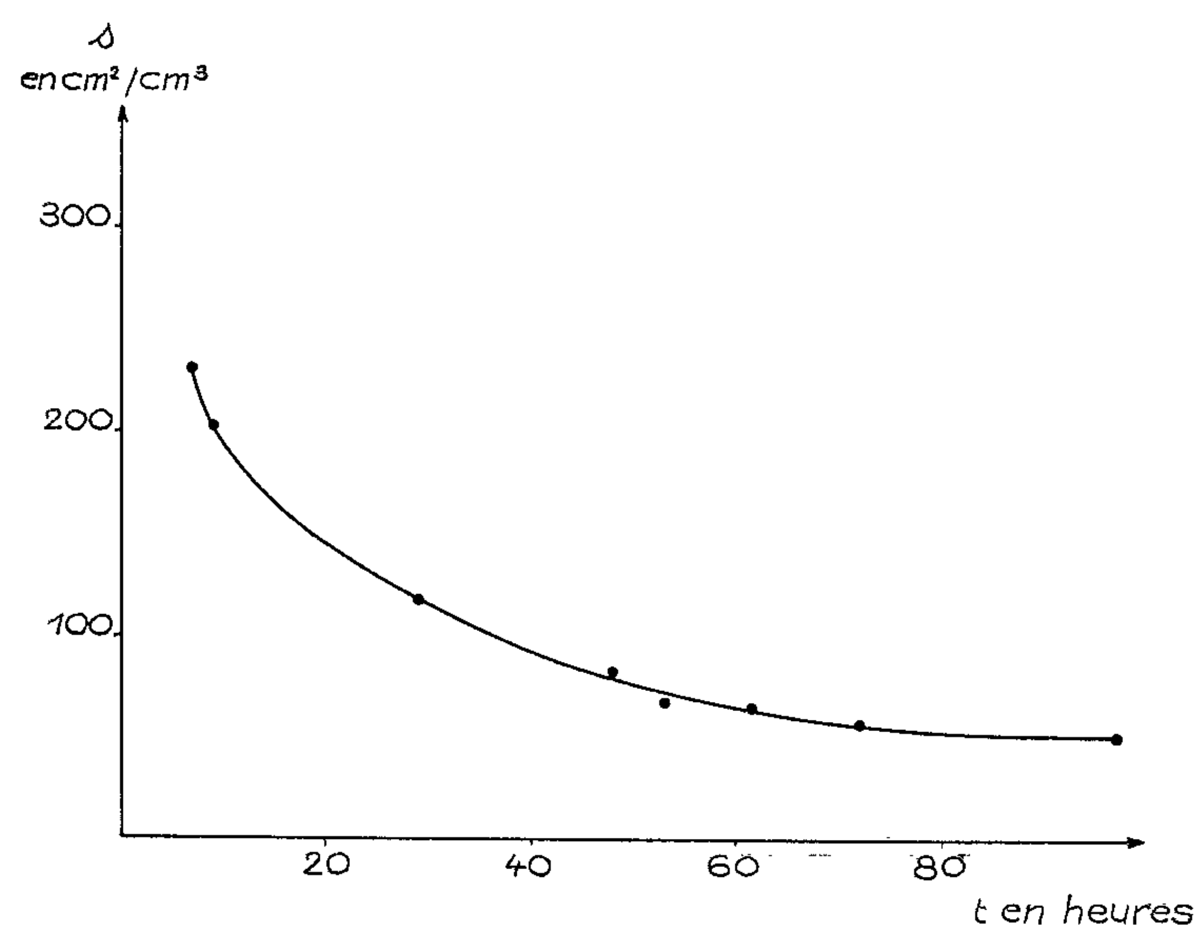


Fig. 2.

On peut alors constater (*fig.* 3) que les valeurs prises par ε' varient linéairement en fonction de la surface totale des murs des domaines.

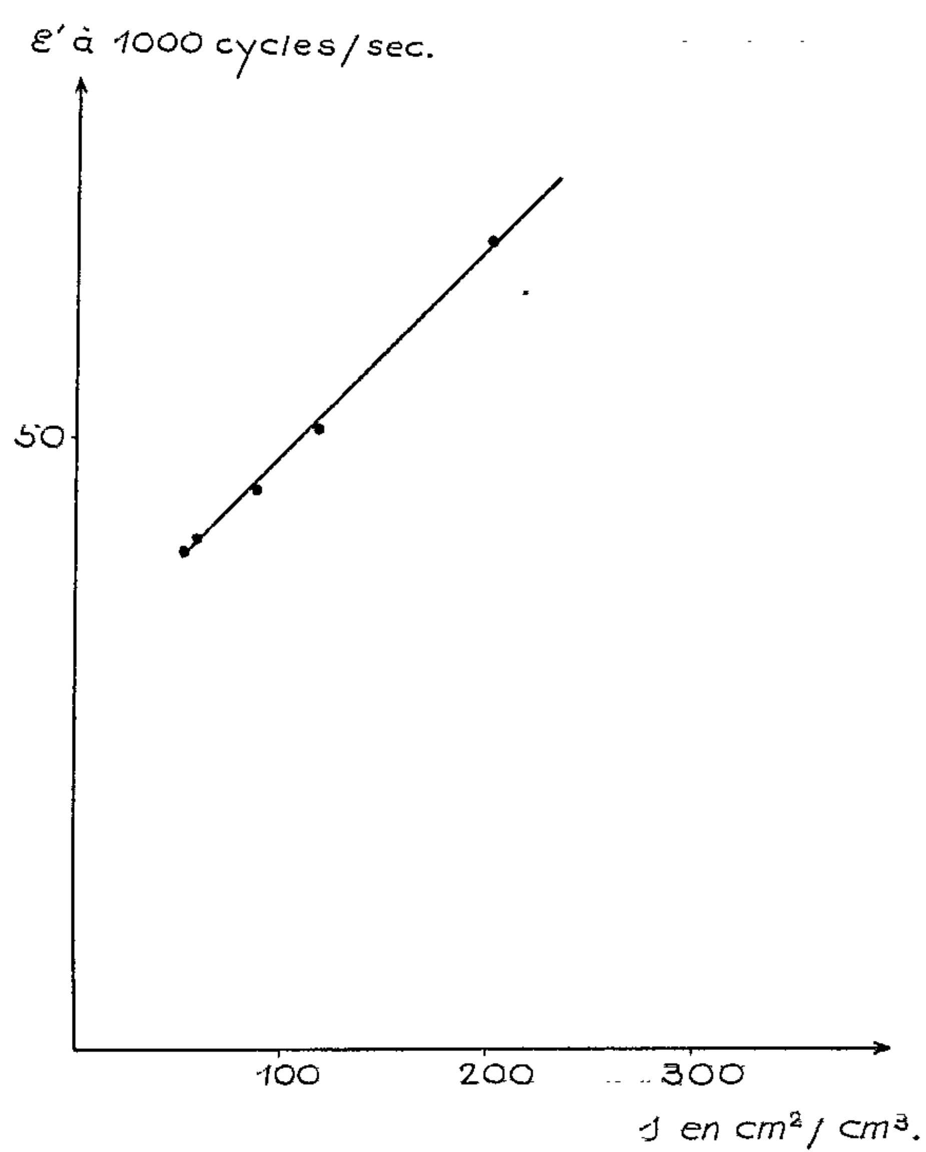


Fig. 3.

Dans de très nombreux cas (début d'évolution après choc thermique, action d'un champ électrique continu) il est impossible d'étudier la répartition des domaines à l'aide de figures de corrosion. La mesure de la constante diélectrique constitue une méthode simple et rapide permettant de préciser cette répartition.

(¹) L. Taurel et P. Lauginie, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2511.

(Laboratoire de Physique cristalline,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure d'effets magnétoélectriques dans des solutions aqueuses d'électrolytes.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mme **Josette Pagès-Nelson**, présentée par M. Paul Pascal.

On décrit un montage permettant des mesures d'effets magnétoélectriques sur des solutions aqueuses d'électrolytes. Pour HCl, KOH, HCH_3CO_2, $H_2C_2O_4$ la constante de Hall mesurée R_m est toujours plus grande que celle, R, calculée théoriquement à partir des données de la littérature : $R_m = kR$, k est de l'ordre de quelques 10^4. R_m est inversement proportionnelle à la conductibilité spécifique γ, quel que soit l'électrolyte dissous.

Le schéma du montage utilisé est donné sur la figure 1. Il comprend le circuit de commande (AB) et le circuit auxiliaire (CD) destiné à mesurer l'effet magnétoélectrique. La cuve en U évite le passage des gaz dégagés aux électrodes A et B dans la partie du bain où se font les mesures : si cette précaution n'est pas prise, les mesures sont en effet perturbées. Les électrodes A et B sont en fils de platine tressés (pour augmenter leur surface et permettre une plus facile libération des gaz dégagés aux électrodes) : elles laissent passer un courant d'intensité I maintenue constante par un intensiostat (0-250 V; 0,1-250 mA) des établissements Tacussel. Les sondes C et D sont des électrodes au calomel (Philips, type GM 4242), adaptées aux mesures que nous voulons faire au moyen de prolongements en tube de quartz terminés par un capillaire très fin et remplis d'une solution saturée de chlorure de potassium dans l'agar-agar. Ces électrodes sont reliées à un voltmètre électronique pour courant continu Hewlett-Packard dont la sensibilité maximale est de 10 μV en déviation totale. Ce voltmètre est lui-même relié à un enregistreur qui permet d'obtenir les courbes de variation de la différence de potentiel entre les points C et D en fonction du temps. La stabilité de ces électrodes et le régime transitoire dans le circuit CD ont été étudiés dans une Note précédente [1]. Le champ magnétique appliqué est produit par un aimant permanent dans l'entrefer duquel règne un champ d'induction $B = 0{,}5155$ tesla pour une surface utile de 5×5 cm. La cuve en quartz et les électrodes A, B, C, D sont fixes. L'aimant porté par un chariot mobile, peut être translaté par l'intermédiaire d'une tige filetée : le tout est dans une enceinte thermostatée à $\pm$ 0,05°C, la commande de la translation de l'aimant se faisant de l'extérieur. Ce dispositif permet de soumettre, à volonté, la cuve d'électrolyse maintenue à température constante à l'action du champ magnétique.

Les mesures ont d'abord été faites, à 30°C, sur un même soluté, l'acide chlorhydrique, pour diverses valeurs de I (de 1 à 10 mA) et diverses concentrations (de 0,05 à 0,5 N). Les courbes de la figure 2 donnent la force électromotrice magnétoélectrique mesurée entre les électrodes C et D, en fonction de l'intensité du courant de commande, pour diverses concentrations en HCl. Les courbes de la figure 3 donnent la f. é. m.

magnétoélectrique en fonction de l'inverse $1/\chi$ de la conductibilité spécifique χ de la solution, pour diverses intensités. On voit qu'il y a proportionnalité entre V et I à χ constant d'une part, et entre V et $1/\chi$ à I constant d'autre part. A. M. Ebseeb [2] et D. Laforgue-Kantzer [3] ont expliqué

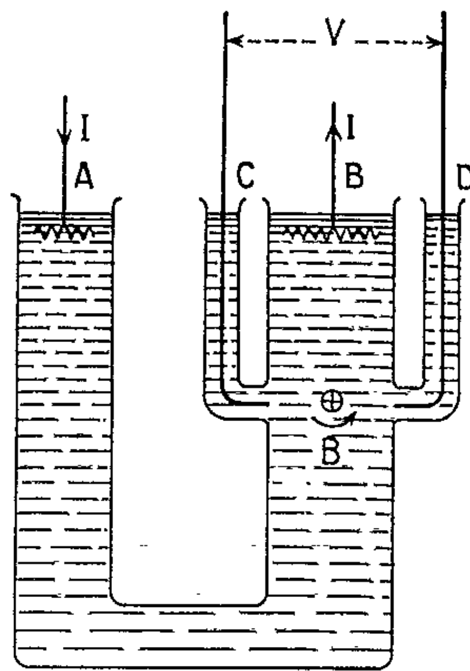


Fig. 1.

des résultats semblables par analogie avec l'effet Hall. La formule correspondante a déjà été donnée, pour les électrolytes, par H. Welker [4] :

$$V = \frac{\Sigma u}{\chi}\,\frac{IB}{l} = R\,\frac{IB}{l},$$

où B, I, χ ont la même signification que plus haut, l est l'épaisseur de la cuve (ici $l = 1$ mm), Σu est la somme algébrique des mobilités des cations

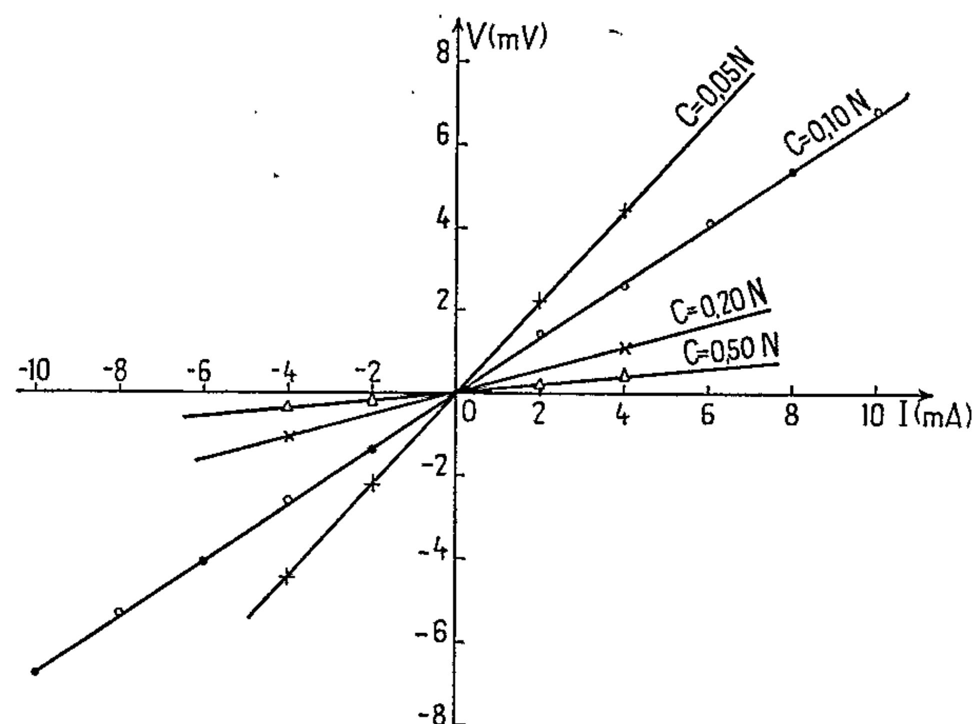


Fig. 2.

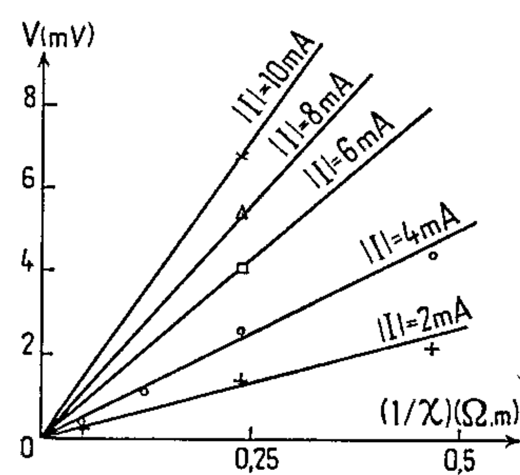


Fig. 3.

et des anions, R est la constante de Hall. Avec cette hypothèse, toutes les quantités donnant V sont connues. En réalité, la d. d. p. mesurée V_m est plus grande que V et l'on pose

$$V_m = kV.$$

Dans le cas de l'acide chlorhydrique à 30°C, pour diverses intensités de courant et diverses conductibilités de la solution, k, en tenant compte des ions de l'eau, est de l'ordre de 6.10^4.

Les courbes des figures 4 et 5 donnent les résultats obtenus avec des solutions aqueuses d'acide acétique à 30°C : k est de l'ordre de 7.10^4.

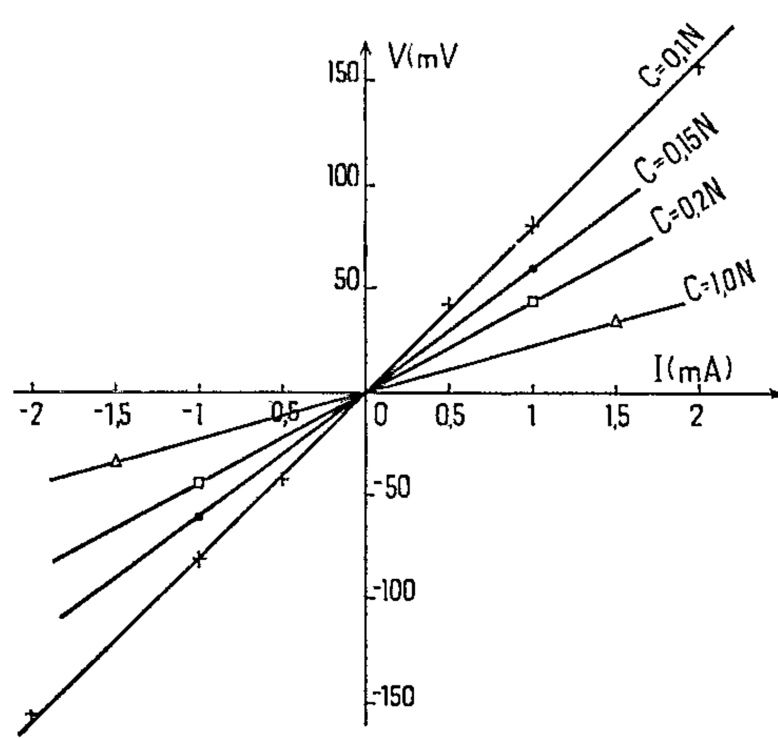


Fig. 4.

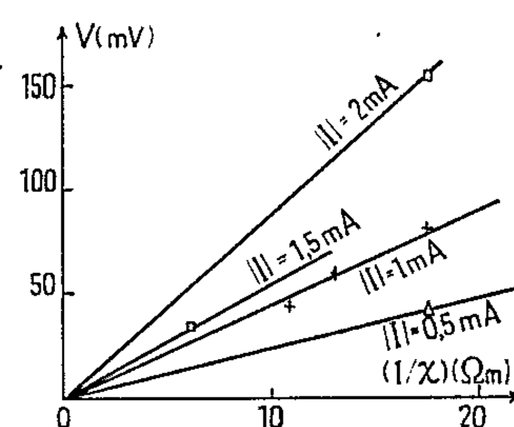


Fig. 5.

Les courbes de la figure 6 se rapportent à une solution de potasse caustique 0,2 N à 30°C, pour laquelle k est de l'ordre de 10^4, et à une solution d'acide oxalique 0,1 N. Dans ce dernier cas, les valeurs des mobilités et conductibilités sont mal connues, mais k est toujours de l'ordre de 10^4.

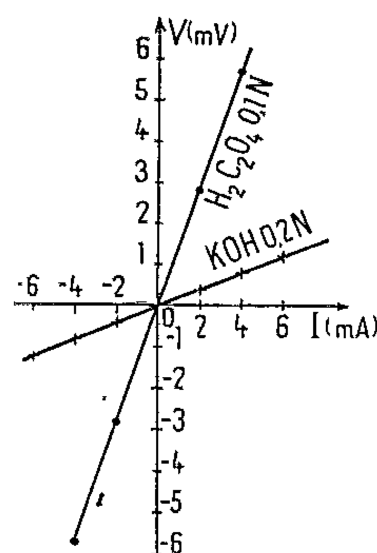


Fig. 6.

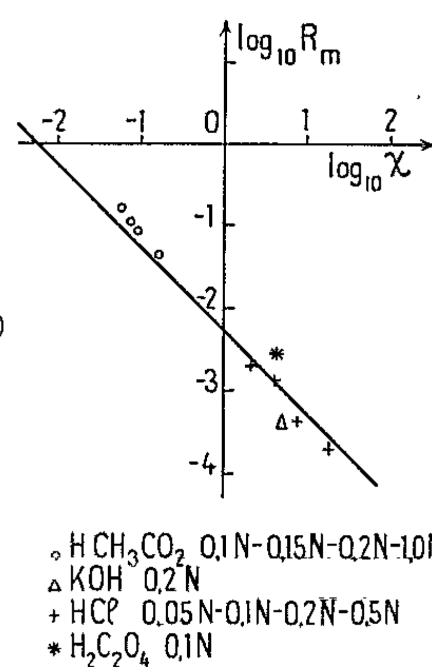


Fig. 7.

On voit donc ici, que, pour des solutions aqueuses d'un acide fort, d'un acide faible, d'une base forte, et d'un diacide moyen, k est toujours de l'ordre de quelques 10^4 ; de plus, si l'on trace en coordonnées logarith-

miques (*fig.* 7), la courbe donnant $R_m = V_m l/IB$ en fonction de χ, on a une droite : R_m est inversement proportionnelle à χ quel que soit le corps dissous.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) P. MERGAULT et J. PAGÈS-NELSON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2429.

(2) A. M. EBSEEB, *Zh. fiz. Khim.*, U. R. S. S., 36, n° 7, 1962, p. 1610.

(3) D. LAFORGUE-KANTZER, Communication à la 15e *réunion du C. I. T. C. E.* (Londres, septembre 1964), à paraître dans *Electrochemica Acta*.

(4) H. WELKER, *L'Onde électrique*, 30, n° 280, 1950, p. 309.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude chronopotentiométrique à courant nul des couches de passivation anodique formées sur une électrode de platine palladié, en présence d'acides formique et sulfurique.* Note (*) de M. **Guy Genin**, Mme **Carmen Capel-Boute** et M. **Claude Decroly**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une étude sur l'oxydation anodique de l'acide formique en milieu aqueux et sulfurique [1] sur anode de platine palladié, nous avons été amenés à supposer que dans certaines conditions d'électrolyse, l'anode se passivait et se recouvrait d'un film d'oxydation susceptible d'être réduit chimiquement par l'acide formique après interruption du courant.

La figure 1 montre à titre d'exemple, l'évolution de la tension d'abandon de l'électrode en fonction du temps dans une solution 0,5 M en acide formique et 0,5 M en acide sulfurique. E_A se situe à 1200 mV/ENH ± 25 mV, $E_{\theta/2}$ à 1000 mV/ENH ± 25 mV et E_C à 750 mV/ENH ± 25 mV.

Pour comparer la nature de ces couches passivantes à celles pouvant résulter d'une simple passivation anodique du palladium en solution d'acide sulfurique pur, nous avons procédé aux essais suivants.

Nous avons oxydé anodiquement à + 20°C une électrode de platine palladié à 2 A/dm^2 pendant 90 mn par électrolyse d'une solution désaérée d'acide sulfurique 0,5 M. Après immersion de l'électrode dans une solution toujours 0,5 M en acide sulfurique mais de concentration variable en acide formique, et désaérée, nous avons enregistré, en fonction du temps, les variations de la tension d'abandon mesurée par rapport à une électrode de référence au sulfate mercureux. Les concentrations en acide formique étudiées ont été fixées à 0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,6-0,8-1-2-3-4-5 et 10 M.

La figure 2 montre un exemple de l'allure générale de la courbe de la tension d'abandon de l'électrode en fonction du temps pour une solution 0,5 M en acide formique et 0,5 M en acide sulfurique. Elle est caractérisée par :

— une variation brusque E_0E_A entre la tension sous courant dans la solution d'électrolyse et la tension d'abandon après transfert de l'électrode dans la solution d'acide formique étudiée;

— une partie linéaire de faible pente négative E_AE_B;

— une variation E_BE_C à l'extrémité du palier suivie d'une chute brusque E_CE_D ramenant la tension d'abandon de l'électrode à la valeur observée avant l'oxydation électrochimique en milieu sulfurique;

— en E_C (750 mV/ENH) apparaît un brusque dégagement gazeux.

On peut définir un temps de réduction θ entre les abscisses E_A et E_C.

L'expérience a mis en évidence — pour toutes les solutions expérimentées — une bonne reproductibilité des valeurs E_A; $E_{\theta/2}$; et E_C qui sont respectivement de 1340 mV/ENH ± 10 mV; 1100 mV/ENH ± 10 mV et

750 mV/ENH $\pm$ 25 mV. On a remarqué que E_A et $E_{\theta/2}$ sont légèrement plus élevés en l'absence d'acide formique au cours de la passivation anodique. Les valeurs de E_A et de E_C dans un cas comme dans l'autre sont à rapprocher de celles obtenues par A. Hickling et J. Vrjosek ([2]) dans un travail sur la polarisation anodique du palladium en milieu sulfurique. Il apparaît en effet sur la courbe de polarisation anodique en fonction de la quantité d'électricité deux points situés respectivement à 750 et 1190 mV/ENH. D'après les auteurs, le premier de ces points correspondrait à la formation d'oxyde de palladium hydraté $PdO.H_2O$ à la surface de l'anode; le second marquerait le début de la formation de

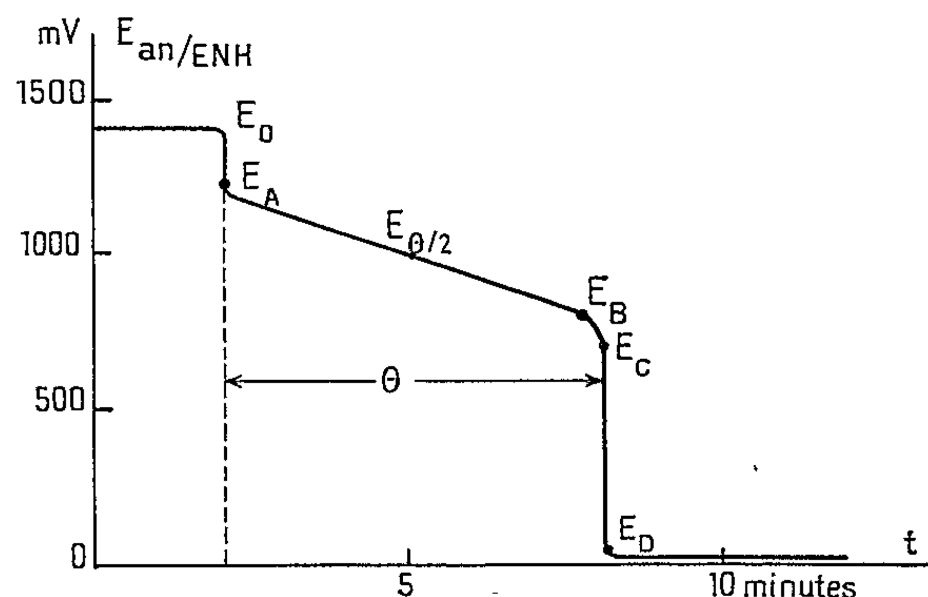


Fig. 1. — Évolution de la tension anodique après coupure du courant (E_{an}) d'une anode de platine palladié soumise à une densité de courant de 2 A/dm² pendant 1 h dans une solution 0,5 M en acide formique et 0,5 M en acide sulfurique.

E_0, coupure du courant; $E_A E_B$, palier de réduction; E_C, explosion de gaz; E_D, tension d'abandon observée avant électrolyse; θ, temps de réduction.

bioxyde de palladium hydraté $PdO_2.xH_2O$. Les auteurs appuient leur hypothèse sur la correspondance des valeurs observées en ces deux points et celles résultant de la détermination expérimentale du potentiel d'oxydo-réduction des systèmes $Pd + PdO.H_2O$ d'une part et $Pd + PdO_2.xH_2O$ d'autre part à partir des oxydes préparés par voie chimique. Le potentiel du premier système serait situé vers 850 mV/ENH, celui du second à 1290 mV/ENH.

D'autre part, sur la base de nos expériences, il a pu être établi par le calcul statistique que la courbe donnant l'évolution de 1/θ (mesure de la vitesse de réduction) en fonction de la concentration en acide formique avait pour équation

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{7,784} C_{HCOOH}^{0,809}.$$

Ceci montre que la réaction se produisant à la surface de l'anode à l'abandon dans l'acide formique est d'ordre fractionnaire. Des essais semblables aux nôtres, mais dont nous n'avons eu connaissance qu'après le présent travail, ont été effectués par Oxley, Johnson et Buzalskii ([3])

sur anode de platine platiné. Ils ont obtenu des courbes du même type que celle de la figure 2. Dans le domaine des concentrations comprises entre 10^{-3} et 1 M ils ont conclu à une réaction de réduction du premier ordre. Mais ils notent également qu'elle semble cesser de l'être pour des concentrations supérieures à 1 M.

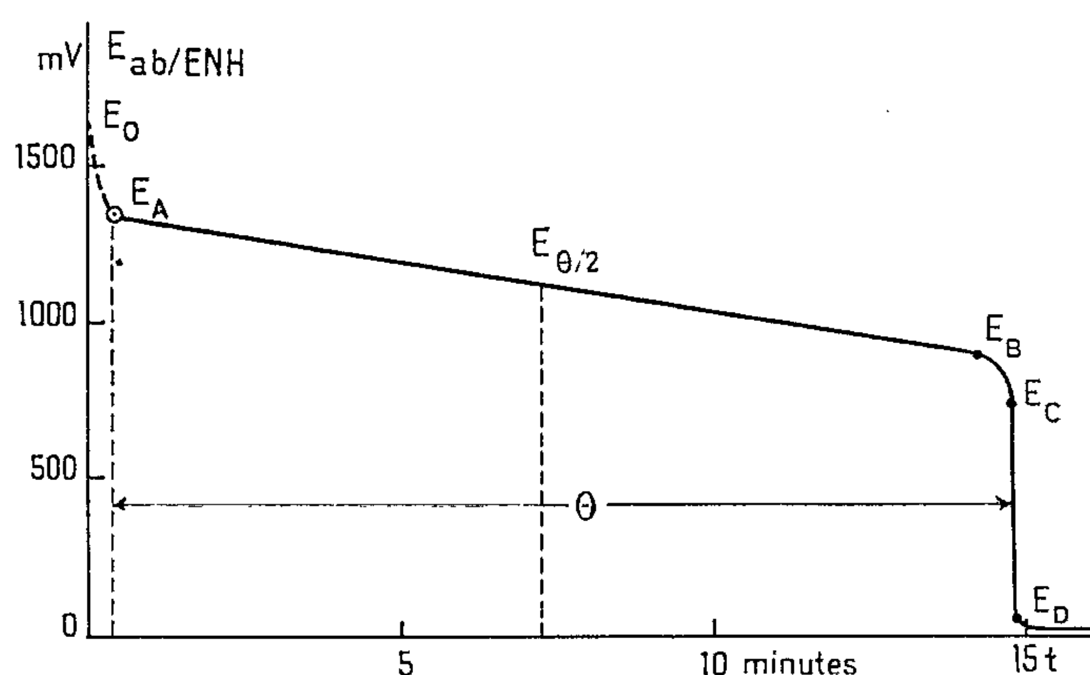


Fig. 2. — Évolution de la tension d'abandon E_{ab} dans une solution 0,5 M en acide formique et 0,5 M en acide sulfurique d'une anode de platine palladié préalablement passivée anodiquement sous 2 A/dm² pendant 90 mn dans une solution 0,5 M d'acide sulfurique.

E_0, tension anodique sous courant dans la solution 0,5 M en acide formique et 0,5 M en acide sulfurique; E_A, tension à l'abandon dans la solution 0,5 M en acide formique et 0,5 M en acide sulfurique; E_C, explosion de gaz; E_D, tension d'abandon de l'électrode observée avant oxydation électrochimique en milieu sulfurique; θ, temps de réduction.

Conclusions. — Les résultats des expériences décrites ci-dessus permettent de conclure à la similitude des couches passivantes formées sur le platine palladié au cours d'électrolyses en présence d'acide formique et celles formées par oxydation anodique dans l'acide sulfurique 0,5 M. Nous pensons que pendant l'oxydation anodique il se forme du bioxyde hydraté de palladium $PdO_2.xH_2O$. Celui-ci serait alors progressivement réduit en oxyde de palladium hydraté $PdO.H_2O$ entre E_A et E_B, la vitesse de réduction dépendant de la concentration en acide formique. En E_B commencerait la réduction de $PdO.H_2O$, mais dès la réapparition du palladium métallique, il y aurait catalyse de la réaction de décomposition de l'acide formique suivant le schéma $HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$ et réduction quasi instantanée du PdO restant en E_C. De nouvelles expériences sont en cours en vue de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) G. Genin, *Thèse*, Bruxelles, 1963.
(2) A. Hickling et J. Vrjosek, *Trans. Farad. Soc.*, 56, 1960, p. 123.
(3) J. E. Oxley, G. K. Johnson et B. T. Buzalskii, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 897.

(*Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences appliquées, Laboratoire d'Électrochimie et de Métallurgie, 50, avenue F. D. Roosevelt, Bruxelles 5, Belgique.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cinétique et mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α à différentes températures.* Note (*) de M. **Gérard Béranger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par une méthode gravimétrique, nous avons montré que la cinétique de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α sous-jacent à la couche d'oxyde, répond à une loi parabolique. Le processus de cette diffusion semble être différent à haute et basse température, ce qui suggère la possibilité d'une diffusion intergranulaire de l'oxygène aux températures inférieures à 650°C environ.

Par mesure précise de l'augmentation de poids, subie par le zirconium au contact de l'oxygène à la pression atmosphérique et aux températures comprises entre 550 et 850°C, nous avons pu montrer précédemment que l'oxydation du zirconium obéit à une loi parabolique [1].

Cependant, l'augmentation de poids M_t lors de l'oxydation intègre la formation d'une couche d'oxyde à la surface du métal et la dissolution de l'oxygène dans le zirconium sous-jacent au film d'oxyde. En supposant en première approximation que l'oxyde est stœchiométrique, on peut, en mesurant l'épaisseur de la couche d'oxyde, atteindre la masse d'oxygène M_0, combiné au zirconium à l'état de zircone. La différence entre M_t et M_0 représente la masse d'oxygène ayant diffusé dans le zirconium sous-jacent à l'oxyde dans les conditions de l'essai d'oxydation. Nous avons ainsi déterminé les masses d'oxygène ayant diffusé au sein du métal en fonction du temps pour des températures comprises entre 650 et 850°C (*fig.* 1). Nous nous sommes limités dans cette première étude à la température de 650°C, les résultats n'ayant pas de signification aux températures plus basses à moins de prolonger démesurément la durée du traitement d'oxydation.

Les transformées logarithmiques des courbes d'augmentation de poids en fonction du temps montrent que la cinétique de diffusion de l'oxygène à une température donnée dans le zirconium α peut être représentée par la relation suivante :

(1) $$m^{2,04} = kt,$$

le coefficient 2,04, sensiblement voisin de 2, ne représentant en toute rigueur que la moyenne m des exposants n de m correspondant aux diverses températures étudiées, comme l'indique le tableau suivant :

Températures (°C).......	650	700	750	800	850
n.....................	2,06	1,98	2,0	2,09	2,07

m représente la masse totale d'oxygène dissoute dans le zirconium rapportée à l'unité de surface et t la durée du traitement d'oxydation. Cette cinétique sensiblement parabolique est en accord avec le calcul mathématique basé sur les lois classiques de la diffusion [(2), (3)].

Pour montrer l'importance de la pénétration de l'oxygène au sein du zirconium, il est intéressant de connaître les valeurs du coefficient de diffusion dans les conditions considérées. Ce problème a déjà fait l'objet de quelques travaux pour le zirconium α. Cependant, les résultats obtenus ne sont pas identiques. En particulier, l'étude des variations du coefficient de diffusion en fonction de la température faite par certains auteurs [(4), (5)] révèle l'existence de deux droites d'Arrhénius. Pour d'autres, au contraire (6), les différentes valeurs du coefficient se situeraient sur une

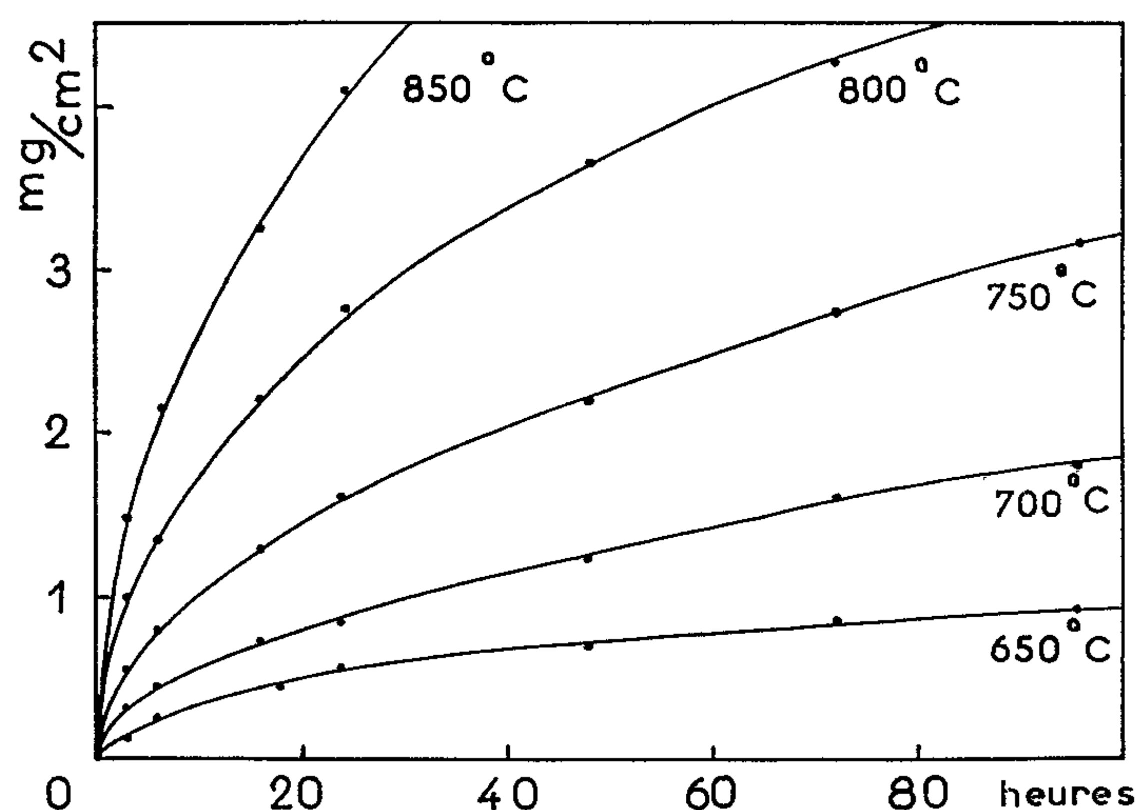


Fig. 1. — Masse totale d'oxygène
dissout dans la sous-couche d'oxyde dans le zirconium α
en fonction du temps pour des températures comprises entre 650 et 850°C.

droite unique. Cependant, ces résultats ne sont pas à l'abri de toute critique. Ainsi Davis et ses coll. n'employaient pas une méthode unique d'oxydation pour tout le domaine de températures envisagé. D'autre part, Debuigne et Lehr utilisèrent leurs propres résultats et ceux de Gulbransen et Andrew (7) pour envisager le problème dans son ensemble. Aussi il nous a paru nécessaire, en utilisant une technique unique d'oxydation, d'étudier les variations du coefficient de diffusion de l'oxygène pour un domaine important de température (550-850°C) et sur un même matériau.

L'interprétation mathématique des équations de diffusion permet d'aboutir à la formule suivante :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} \operatorname{erfc} \frac{x}{Dt}, \qquad (2)$$

C, concentration en oxygène à la profondeur x;
D, coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$);
t, temps (secondes);
C_0, concentration initiale du métal en impureté oxygène;

C_i, concentration maximale en oxygène dans le zirconium en équilibre avec l'oxyde à l'interface métal-oxyde.

Il n'est pas possible de tracer expérimentalement la courbe représentative de la formule (2). Cependant, la présence d'oxygène dans le réseau métallique modifie les propriétés mécaniques du métal. En particulier, la microdureté varie dans le même sens que la teneur en oxygène [(9), (10)]. En faisant des empreintes de microdureté depuis

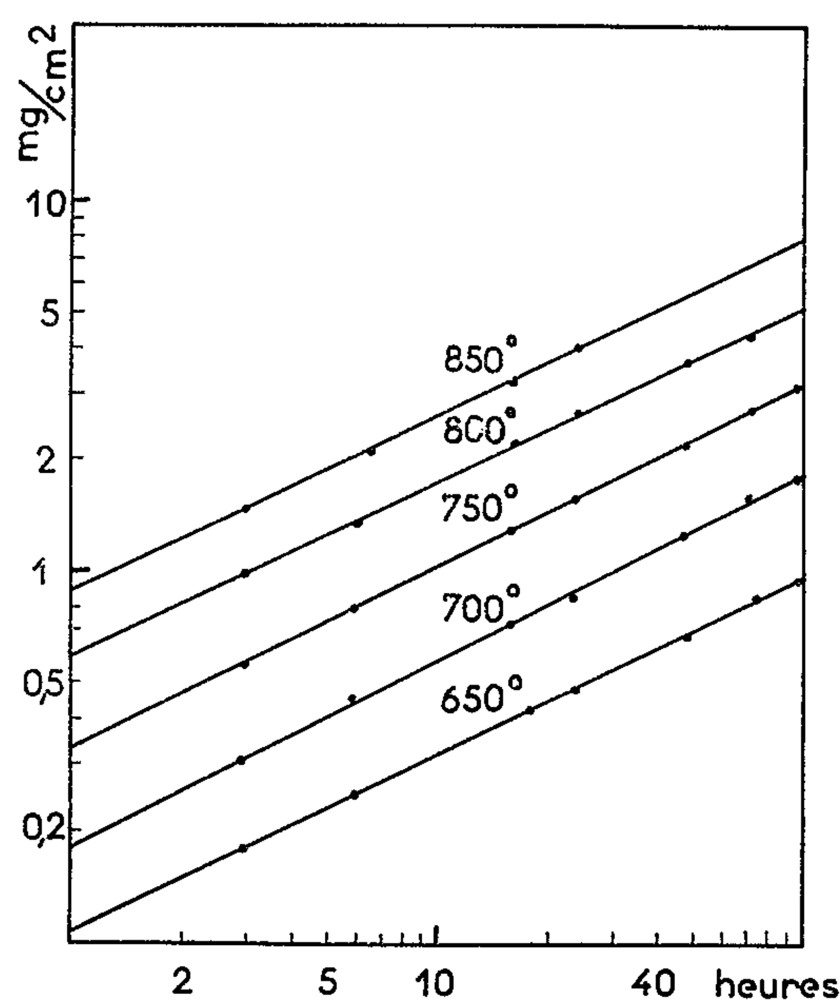


Fig. 2. — Transformées logarithmiques des courbes de la figure 1.

l'interface métal-oxyde jusqu'au cœur du métal, il est donc possible de connaître la pénétration maximale x_M de l'oxygène. On peut alors écrire

$$\frac{x_M}{2Dt} = \text{Cte}. \tag{3}$$

A partir de la formule (3), on peut déterminer la valeur de D, les autres termes étant connus. Nous constatons, en portant graphiquement les valeurs de log D en fonction de $1/T^oK$, que nous obtenons deux droites (*fig.* 3).

Il résulte donc de cette étude que le mode de diffusion varie avec le domaine de température envisagé. On peut interpréter ce phénomène en supposant aux températures supérieures à 650°C une diffusion en volume et aux températures inférieures à 650°C une diffusion préférentielle aux joints de grains. La même hypothèse a été proposée par Saintfort et coll. (8) qui utilisèrent un diffractomètre à grande sensibilité; ils en déduisirent du profil des raies de diffraction X que la distribution de l'oxygène à travers les grains de zirconium aux basses températures n'est pas uniforme, concluant ainsi que la diffusion se ferait le long des joints de grains, tandis

qu'elle se ferait en volume pour les hautes températures. Il faut noter que les coefficients de diffusion mesurés seraient alors des coefficients en volume intrinsèques pour les hautes températures ($\theta = 650°C$) et des coefficients en volume « apparents » pour les basses températures ($\theta = 650°C$).

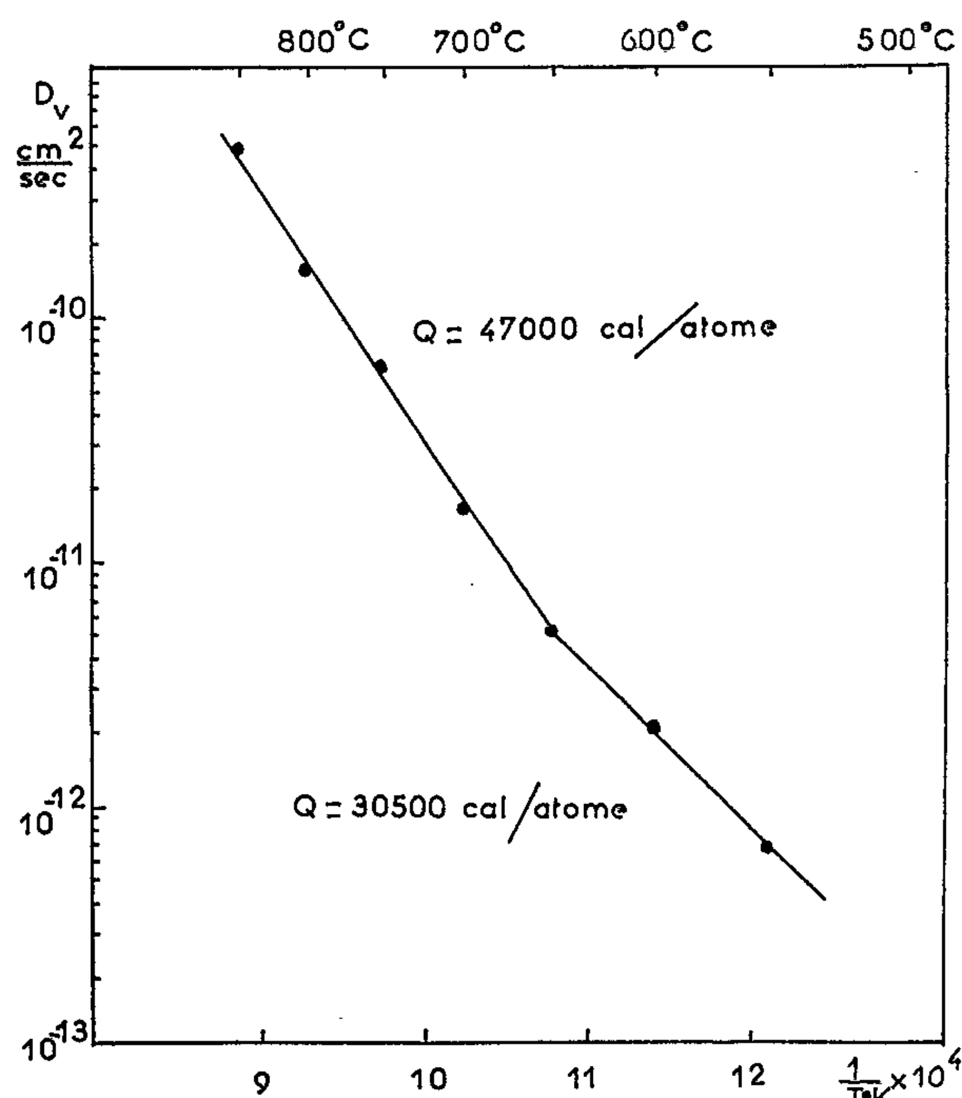


Fig. 3. — Variation des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α en fonction de la température.

En conclusion, à partir de l'étude de la cinétique d'oxydation du zirconium α, nous avons pu montrer que la masse d'oxygène dissout dans le métal est reliée au temps d'oxydation par une loi parabolique. De plus, l'étude des variations du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α en fonction de la température semble indiquer que le processus diffusionnel est différent à basse et à haute température.

(*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) G. Béranger et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6147.

(2) J. Debuigne et P. Lehr, 6e *Colloque de Métallurgie*, C. E. N., Saclay, juillet 1962.

(3) G. Béranger et P. Lacombe, *J. Matér. Nucl.*, 1964 (sous presse).

(4) M. Davis, K. R. Montgomery et J. Standring, *J. Inst. Metals*, janvier 1961, p. 172.

(5) J. Debuigne et P. Lehr, *Conférence sur la corrosion des matériaux pour réacteurs*, Salzbourg, 1962, C. N. 13/45.

(6) J. P. Pemsler, *J. Matér. Nucl.*, 1, 1962, p. 16.

(7) E. A. Gulbransen et F. K. Andrew, *J. Metals*, 9, 1957, p. 394.

(8) G. Saintfort, R. Jacquesson et P. Laurent, *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, C. E. N. Saclay, juillet 1958.

(9) G. Whitwham, J. Boghen et J. Hérenguel, *Rev. Aluminium*, n° 244, 1957, p. 611.

(10) R. M. Trecot, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 344.

(*Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines, 60, boul. Saint-Michel, Paris, 6e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre les textures de déformation et la cinétique de la recristallisation de monocristaux d'aluminium de haute pureté.* Note (*) de M. **Robert Fromageau**, présentée par M. Georges Chaudron.

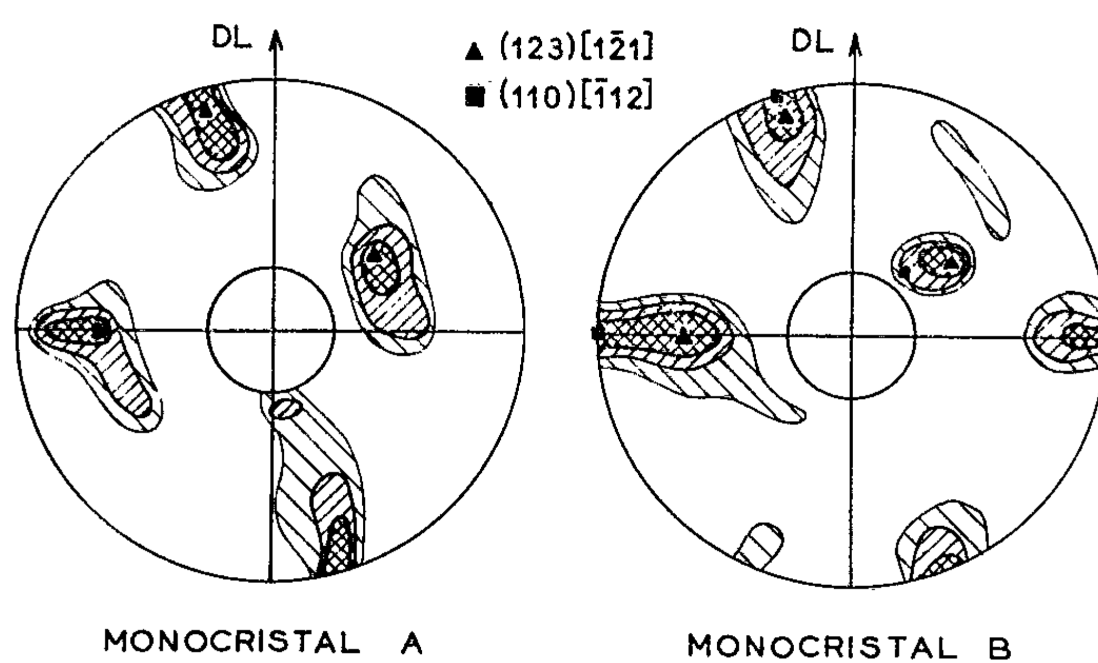
Dans cette Note, nous avons étudié, après déformation dans l'azote liquide, trois monocristaux d'aluminium orientés différemment par rapport au plan et à la direction de laminage. La cinétique de la recristallisation de ces échantillons semble être en étroite relation avec leurs textures de déformation.

Les textures de déformation ont été déterminées à la température de l'azote liquide, en utilisant une technique d'étude présentée dans une Note précédente [1]. Pour les deux premiers monocristaux A et B, laminés à la température de l'azote liquide à un taux de réduction de 97 %, les textures de déformation sont très voisines. Le monocristal A, a pour orientation (111) $[1\bar{1}0]$, le monocristal B : $(1\bar{1}0)$ [111].

Les figures de pôles (111) (*fig.* 1) et (200) (*fig.* 2) montrent que la texture définie par Beck comme étant (123) $[1\bar{2}1]$ existe pour le monocristal A comme pour le monocristal B. Les positions des pôles (111) et (200) correspondant à cette texture sont représentées, sur les figures de pôles, par les triangles noirs. Cette seule texture (123) $[1\bar{2}1]$ suffit à expliquer les figures de pôles (111) et (200) relatives au monocristal A. On peut lui associer, pour le monocristal B, une seconde texture (110) $[\bar{1}12]$ indiquée par Wassermann pour l'aluminium polycristallin. Elle est représentée sur les figures de pôles (111) et (200) par les carrés noirs. Pour ces deux monocristaux nous n'avons pas de direction du type [111] dans la direction de laminage. La texture (112) $[11\bar{1}]$, également donnée par Wassermann n'apparaît donc pas.

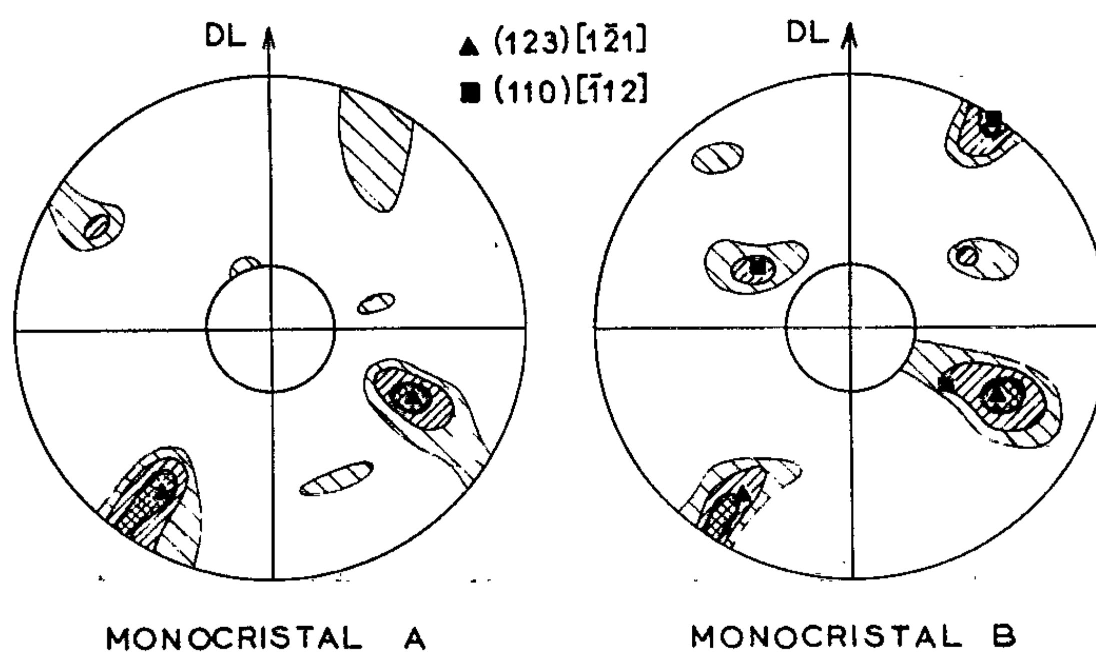
L'orientation relative à cette texture a été choisie pour le découpage du troisième monocristal C. Nous avons donc (112) parallèle au plan de laminage et $[11\bar{1}]$ parallèle à la direction de laminage. Ce monocristal C a été préparé dans les mêmes conditions que les deux précédents et a subi les mêmes traitements au cours du découpage et du laminage. Sa résistivité électrique, mesurée par le rapport $\rho_{20,4^\circ K}/\rho_{293^\circ K}$ est comprise, comme pour A et B, entre 600 et 700.10^{-6}.

On constate, après laminage, que la déformation ne détruit pas l'orientation initiale. La position des pôles (111) et (200) est représentée, pour cette texture, sur les figures de pôles par les triangles noirs renversés (*fig.* 3). Une seconde texture, du type (100) [011], très fine et bien marquée apparaît. Elle est représentée par les cercles noirs sur les figures de pôles. Cette texture ayant été signalée par Beck [2] comme texture de surface d'échantillons polycristallins d'aluminium après laminage, il nous a semblé inté-



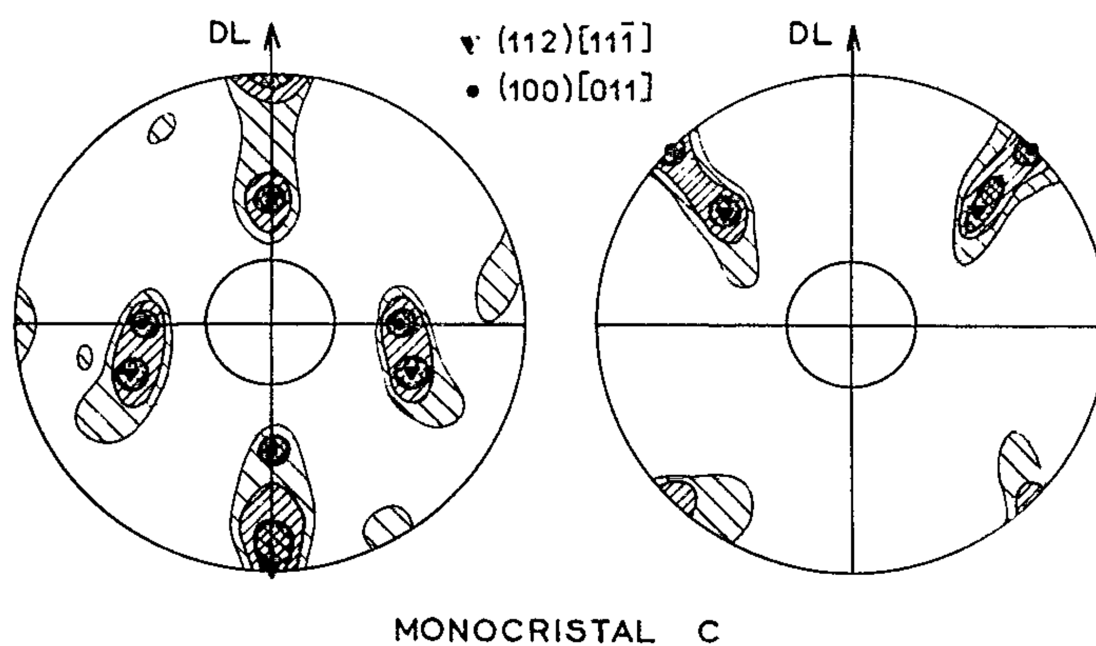
FIGURES de POLES 111

Fig. 1.



FIGURES de POLES 200

Fig. 2.



FIGURES de POLES 111 et 200

Fig. 3.

Fig. 1, 2 et 3. — Figures de pôles de monocristaux d'aluminium laminés à la température de l'azote liquide.

Orientations de A : (111) [1$\bar{1}$0], de B : (1$\bar{1}$0) [111] et de C : (112) [11$\bar{1}$].

ressant de savoir s'il en était de même dans notre cas. Pour cela, nous avons procédé à des amincissements successifs à basse température, suivis chacun d'une détermination de la figure de pôles. Cette étude, menée jusqu'à ce que l'échantillon se présente sous forme d'une feuille déchiquetée, n'a décelé aucune modification de texture.

Le tableau I rassemble les résultats relatifs à la recristallisation des échantillons laminés. On peut remarquer que les monocristaux A et B qui ont, après déformation par laminage à la température de l'azote liquide, des textures voisines, présentent des comportements en cours de recristallisation peu différents.

TABLEAU I.

Vitesses et énergies d'activation pour la germination et la croissance des cristaux dans l'aluminium déformé par laminage à la température de l'azote liquide.

	V_G (cm^{-3}.s^{-1}).		V_C (cm.s^{-1}).		ΔH_G	ΔH_C	θ_G
	0° C.	— 30° C.	0° C.	— 30° C.	(cal/at-g).	(cal/at-g).	(°C).
Aluminium double électrolyse polycristallin 99,997.	380	20	$3,9.10^{-5}$	$13\ .10^{-7}$	14 000	14 000	—60
Monocristal A....	330	14	1,8 »	10 »	13 900	12 600	—45
» B....	265	13	1,0 »	4,6 »	13 200	13 500	—40
» C....	28 500	970	10,6 »	43 »	14 800	14 000	—60

En effet, les températures (θ_G) d'apparition des premiers germes cristallins visibles aux rayons X sont très proches. Pour le monocristal A, θ_G déterminée à l'aide de recuits isochrones de 20 h à des températures croissant de 5 en 5°, a une valeur de — 45°C et pour le monocristal B de — 40°C.

Dans les mêmes conditions, le monocristal C, dont la texture de déformation par laminage est très différente, a une température θ_G de — 60°C. Cette température est identique à celle présentée par le métal polycristallin ayant servi à fabriquer les monocristaux étudiés (aluminium industriel raffiné par double électrolyse de titre 99,997). La température θ_G, déterminée sur un tel échantillon, n'est pas très significative puisqu'elle correspond à une région dans laquelle la recristallisation a débuté en premier. Elle ne reflète pas le comportement de l'échantillon tout entier. En effet, dans un polycristal laminé, on peut trouver des bandes allongées suivant la direction de laminage dans lesquelles la recristallisation se produit de façon très différente.

Pour déterminer les vitesses (V_G) de germination et (V_C) de croissance des cristaux portées dans le tableau I, les échantillons laminés sont polis et oxydés anodiquement à basse température. On voit que les monocristaux A et B voisins par leurs textures de déformation, donnent des valeurs de V_G et de V_C mesurées à — 30 et 0°C du même ordre de grandeur. Quant au monocristal C, il se distingue nettement des deux autres. Ses vitesses de germination sont environ 70 fois plus grandes alors que

ses vitesses de croissance sont multipliées par un facteur variant de 5 à 10. On peut remarquer que lorsque les températures d'apparition des premiers germes visibles aux rayons X augmentent, les vitesses V_G et V_C diminuent. Pour le métal de double électrolyse polycristallin, la vitesse de germination paraît très faible alors que les premiers germes cristallins apparaissent vers — 60°C. En effet, cette vitesse moyenne tient compte de l'évolution de toutes les bandes présentes dans l'échantillon laminé, qu'elles recristallisent lentement ou rapidement, tandis que θ_G ne représente que la bande où les germes cristallins apparaissent en premier.

Enfin, dans le tableau I, la valeur de l'énergie d'activation relative à la germination ΔH_G, dans le domaine de pureté étudié, présente une valeur moyenne de 14 000 cal/at-g. L'énergie de croissance ΔH_C semble, à la précision des mesures, légèrement plus faible que celle relative au métal de départ, la préparation des monocristaux provoquant une légère purification du métal.

Nous avons donc constaté la grande influence de l'orientation initiale des échantillons monocristallins par rapport au plan et à la direction de laminage sur les textures de déformation à la température de l'azote liquide. Cette influence est aussi sensible sur la cinétique de la recristallisation ultérieure. Les échantillons de textures voisines semblent avoir des cinétiques de recristallisation peu différentes. Par contre, nous avons pu noter, entre deux monocristaux de même pureté mais de textures de déformation différentes, un écart de 20°C dans les températures d'apparition des premiers germes cristallins. Enfin, les vitesses de germination paraissent être beaucoup plus affectées que les vitesses de croissance par le facteur orientation. Les énergies de germination et de croissance correspondantes semblent beaucoup moins sensibles à ce facteur.

Dans cette Note, nous avons utilisé des monocristaux d'orientations différentes et de même pureté. Dans une prochaine communication nous étudierons l'influence du facteur pureté sur la recristallisation de monocristaux d'aluminium de même orientation, laminés à la température de l'azote liquide.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) R. FROMAGEAU et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 199.

(2) HSUN HU, P. R. SPERRY et P. A. BECK, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 76 (*Journal of Metals*, janvier 1952).

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur les nouvelles propriétés du zirconium purifié par fusion de zone sous ultra-vide statique.* Note (*) de MM. **Marc Billion** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après six passages de la zone fondue, la température de recristallisation du zirconium a pu être abaissée à 160-165°C et le rapport des résistivités électriques ($R_{20,4}/R_{293,6°K}$) à 38.10^{-4}. Le métal ainsi purifié nous a permis de suivre, après laminage, l'influence de la température de recuit sur la dureté et la taille du grain, ainsi que la variation de ces deux propriétés le long du barreau, après purification.

Le barreau de zirconium (HP 51) a subi six passages de zone fondue dans les conditions précédemment décrites [(1), (2), (3)]. La figure 1 montre la variation du rapport de résistivité électrique ($R_{20,4}/R_{293,6°K}$), à l'état recristallisé, en fonction de la distance de prélèvement. Chaque éprouvette correspond à un tronçon de 1 cm, laminé à 92 % et recuit 15 h à 675°C. La courbe est beaucoup plus régulière que celle obtenue après quatre passages sur un autre barreau [(2), (3)] : le rapport reste pratiquement constant et égal à 38.10^{-4} le long des 11 derniers centimètres, contre 50.10^{-4} pour le métal de départ. La résistivité résiduelle relative est abaissée de 40 % puisque l'agitation thermique, à la température de l'hydrogène liquide, apporte une contribution de 20.10^{-4} au rapport de résistivité mesuré.

Nous avons porté sur la figure 2 le taux de restauration de la résistivité électrique pour ces mêmes éprouvettes, en fonction de la température de recuit. Ce taux est défini par le rapport $\tau = (r_e - r_\theta)/(r_e - r_{675})$ où r_e, r_θ et r_{675} sont les rapports de résistivité mesurés respectivement à l'état écroui, après recuit à la température θ, et après recuit à 675°C. Nous voyons que la température de recristallisation est abaissée à 160-165°C pour les 14 premiers centimètres contre 295°C pour le métal de départ. Le domaine de température au cours duquel se produit la recristallisation est d'autant plus étroit que la température est elle-même plus basse. On peut se demander si la température de 160-170°C observée sur la majeure partie des barreaux traités [(3), (4)] correspond à une teneur constante en impuretés métalliques dans ces régions, ou encore si cette température est une limite : la purification des éléments métalliques en dessous d'une certaine teneur n'ayant plus d'action.

L'éprouvette F, prélevée à 5,5 cm de la tête du barreau recristallise à 160°C, son taux de restauration de la résistivité est de 94 % à 180°C. Nous avons alors suivi systématiquement la variation de la grosseur du grain et de la dureté, pour des recuits de 15 h à des températures croissantes. La détermination de la grosseur du grain n'a pu en réalité être faite en dessous de 300°C car les grains sont alors trop petits et n'ont pas atteint leur profil d'équilibre. Nous avons porté sur la figure 3 le loga-

rithme de la surface moyenne des grains en fonction de l'inverse de la température absolue : la croissance est plus rapide que ne le laisserait supposer une loi linéaire. La surface moyenne est de $48\,\mu^2$ à 313° (20 800 grains/mm²) contre $53\,900\,\mu^2$ à 785°C (19 grains/mm²).

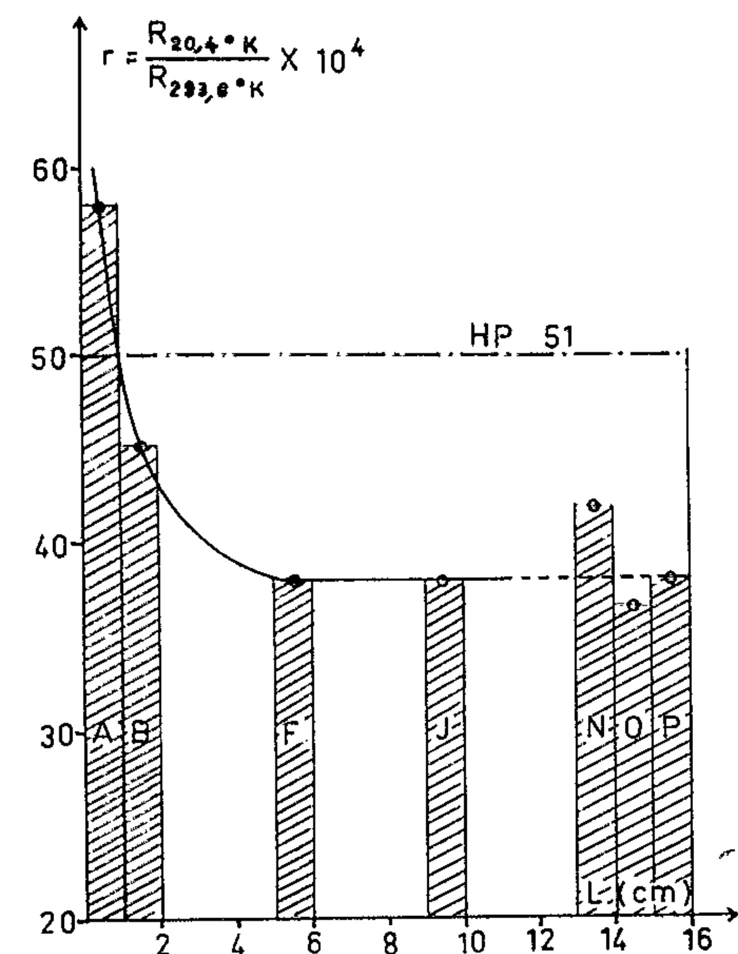


Fig. 1.

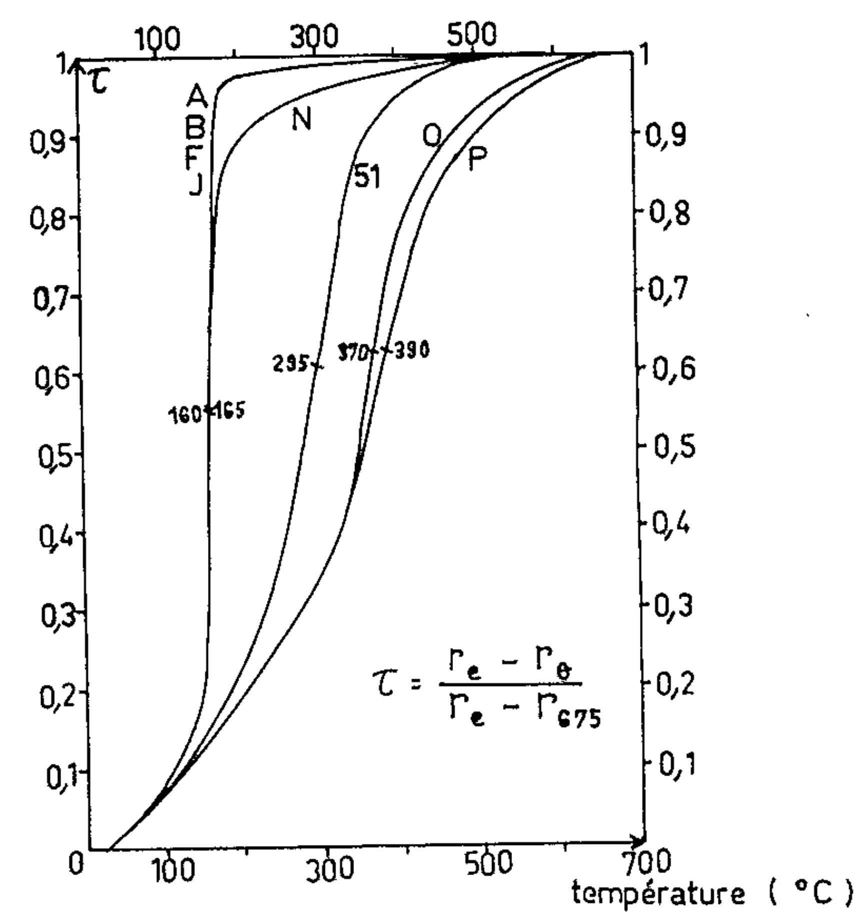


Fig. 2.

La figure 4 donne la variation de la dureté, mesurée sous une charge de 300 g, en fonction de la température de recuit. Nous pouvons constater que la dispersion des mesures augmente considérablement avec la température de recuit. Ceci provient de ce que la texture n'est pas parfaite et

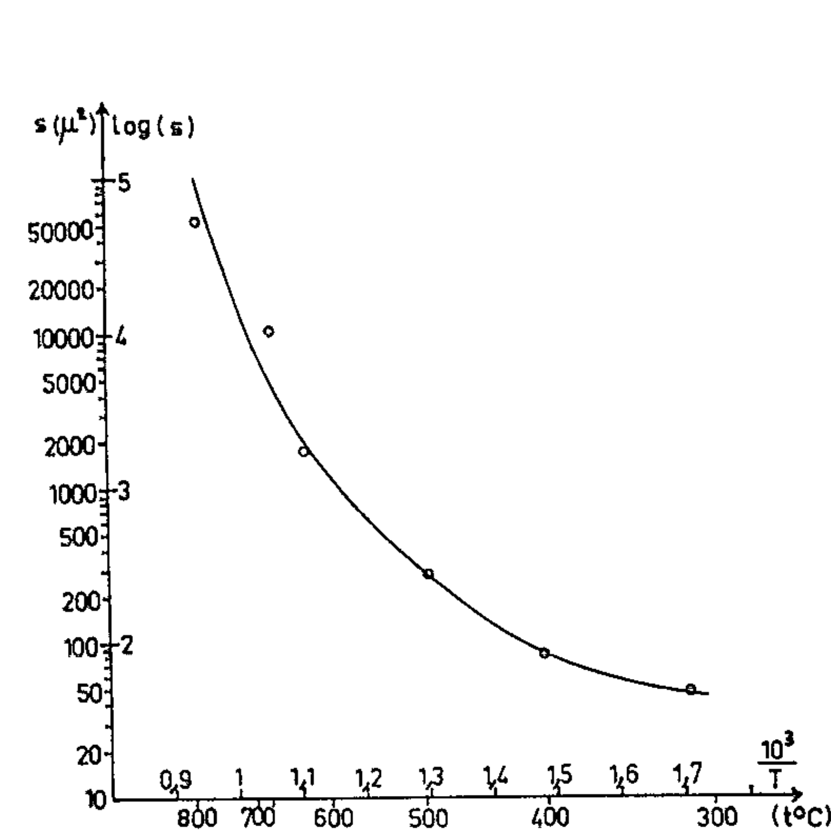


Fig. 3.

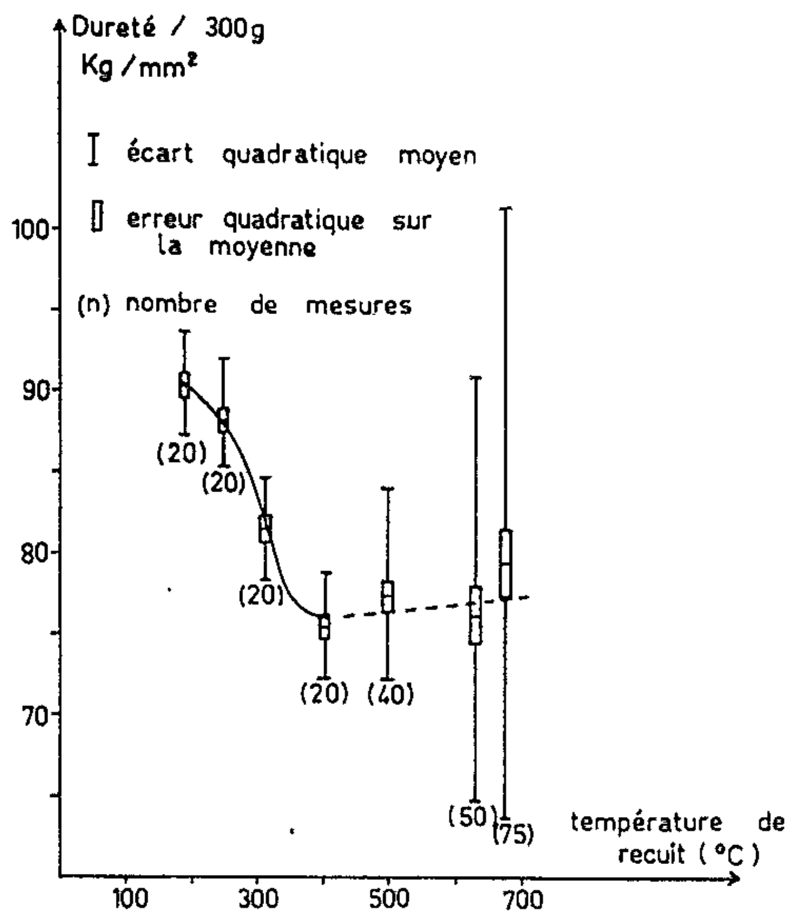


Fig. 4.

que chaque empreinte couvre un nombre de grains de plus en plus restreint : 78 à 313° contre 0,3 à 675°C. Il y a un abaissement très net de la dureté jusqu'à 400°C. Cet abaissement est dû au grossissement du grain, mais il doit correspondre également à un certain perfectionnement de ceux-ci. Pour les recuits aux températures supérieures, nous pouvons considérer la dureté comme constante, à la dispersion près des mesures. L'influence de la taille du grain peut être négligée dès que leur surface dépasse 100 μ^2.

Toutes ces mesures ont été faites sur la même éprouvette, c'est-à-dire à pureté constante. Nous avons étudié, d'autre part, la grosseur du grain et la dureté, après des recuits identiques de 15 h à 675°C, sur les diverses éprouvettes, c'est-à-dire à pureté variable.

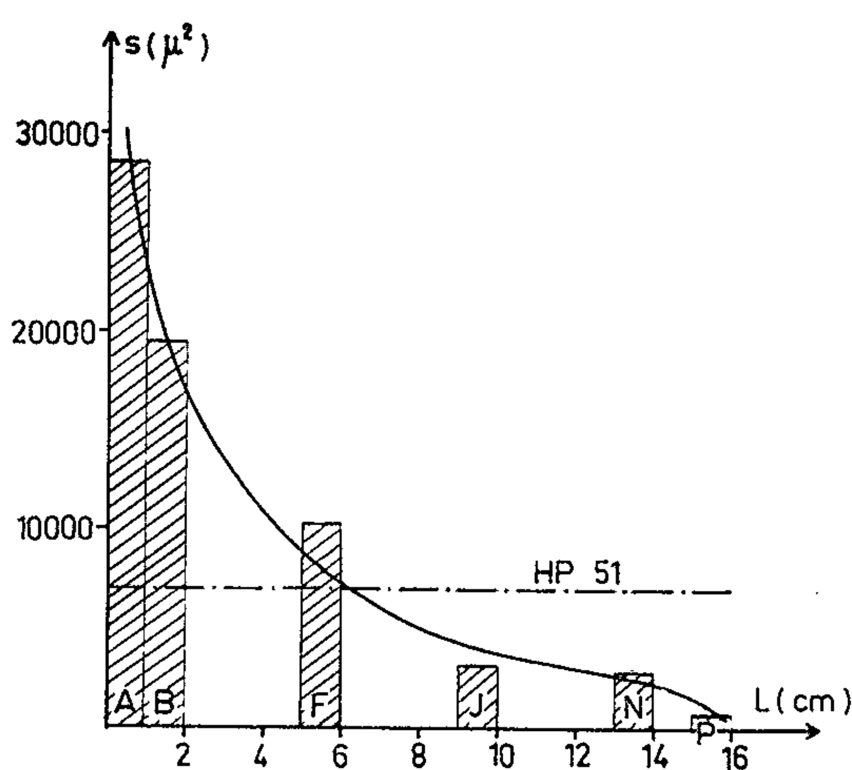


Fig. 5.

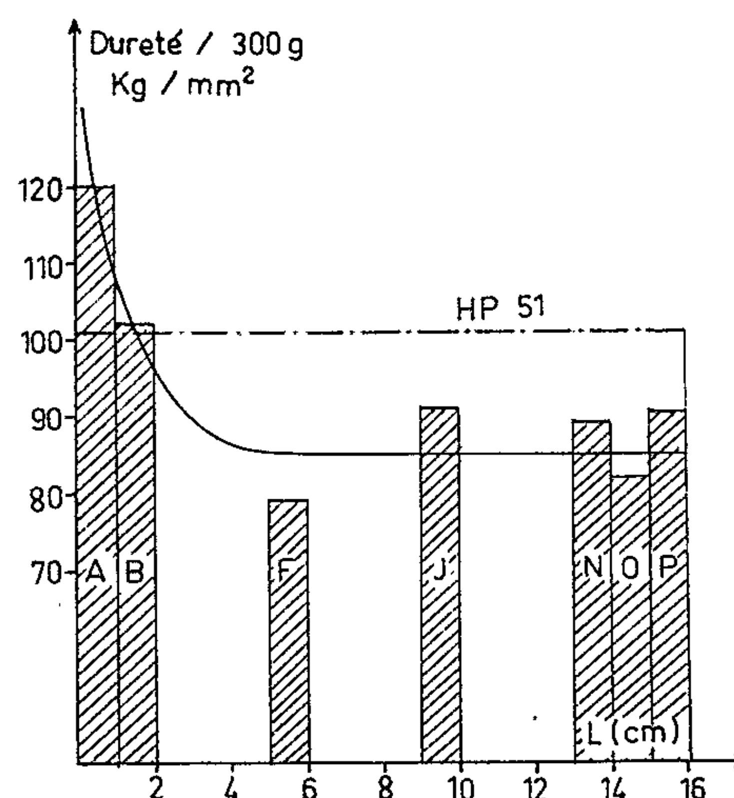


Fig. 6.

La surface moyenne des grains diminue considérablement de la tête vers la queue du barreau : il y a un facteur 30 (*fig.* 5). Ce résultat peut s'interpréter comme étant dû au déplacement des impuretés métalliques par ségrégation : le grain serait d'autant plus gros que la teneur en impuretés métalliques serait plus faible. Il faut cependant remarquer que la température de recristallisation reste constante le long des 14 premiers centimètres, zone dans laquelle la taille des grains varie considérablement. Il faudrait en conclure que les dernières traces d'impuretés métalliques ont encore une action considérable sur la croissance du grain alors qu'elles n'agissent plus sur la température de recristallisation. De plus, dans la partie médiane du barreau, la taille du grain est plus faible que dans le métal de départ bien que la température de recristallisation y soit fortement abaissée. Il n'est donc pas illogique de penser que c'est la présence de petites quantités d'oxygène ou d'azote, dans un métal par ailleurs très pur, qui favorise la croissance du grain. La variation de la taille du grain suit d'ailleurs assez bien celle du rapport de résistivité (*fig.* 1).

La courbe de variation de la dureté (*fig.* 6) est elle aussi très semblable à celle du rapport de résistivité : nous retrouvons la chute brusque sur les deux premiers centimètres, puis la dureté se stabilise au voisinage de 85 kg/mm² contre 101 kg/mm² dans le cas du métal de départ. La surface des grains étant au minimum de 770 μ^2, nous pouvons négliger l'influence de la taille du grain; mais la dispersion des résultats après recuit à cette température élevée (675°C) nous a obligés à un très grand nombre de mesures pour chaque éprouvette et en limite la précision. Nous pouvons cependant en conclure que les dernières traces d'oxygène ou d'azote ont encore une influence notable sur la dureté : une variation de 12.10^{-4} du rapport de résistivité (ce qui correspond à 8.10^{-6} d'azote ou 19.10^{-6} d'oxygène) conduit à un abaissement de dureté de 15 kg/mm².

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) J.-P. LANGERON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4436.
(2) J.-P. LANGERON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5570.
(3) J.-P. LANGERON, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 637.
(4) J.-P. LANGERON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1801.

(*Laboratoire de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des dimensions moléculaires de différents types de copolymères en fonction de la qualité du solvant.* Note (*) de MM. **Daniel Froelich**, **Gérard Boeckel** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul du facteur d'expansion d'une chaîne de polymères en solution dans un solvant donné est généralisé au cas des copolymères, par l'introduction de trois paramètres d'interactions X_{AA}, X_{BB} et X_{AB}. On calcule l'influence de la structure du copolymère sur le facteur d'expansion en mettant en évidence les différences entre copolymères en bloc, copolymères statistiques et copolymères greffés.

D'après les théories récentes, les dimensions d'un homopolymère en solution peuvent être calculées en tenant compte de deux facteurs. Le premier qui caractérise les dimensions de la chaîne, par exemple son rayon de giration $\langle R^2\rangle_0^{1/2}$ dans un solvant θ est déterminé à partir des barrières de potentiel et des empêchements stériques. Le second tient compte des interactions thermodynamiques avec le solvant [1] et de l'encombrement du squelette. Cet effet qu'on appelle traditionnellement « l'effet de volume » est caractérisé par la quantité

$$X=\int_0^\infty\left[1-\exp\left(\frac{-V(r)}{kT}\right)\right]4\pi r^2\,dr,$$

où $V(r)$ est le potentiel moyen d'interaction entre deux segments placés dans un solvant déterminé à une distance r.

De nombreux chercheurs ont essayé d'établir une théorie permettant de relier le coefficient d'expansion de la chaîne $\alpha^2=\langle R^2\rangle/\langle R^2\rangle_0$, où $\langle R^2\rangle^{1/2}$ est le rayon de giration vrai, au paramètre X.

Le calcul, quand il est abordé de façon rigoureuse, permet uniquement d'obtenir α^2 sous forme d'un développement par rapport à X [[2], [3]] valable uniquement pour les petites valeurs de X, c'est-à-dire quand le coefficient α est voisin de l'unité.

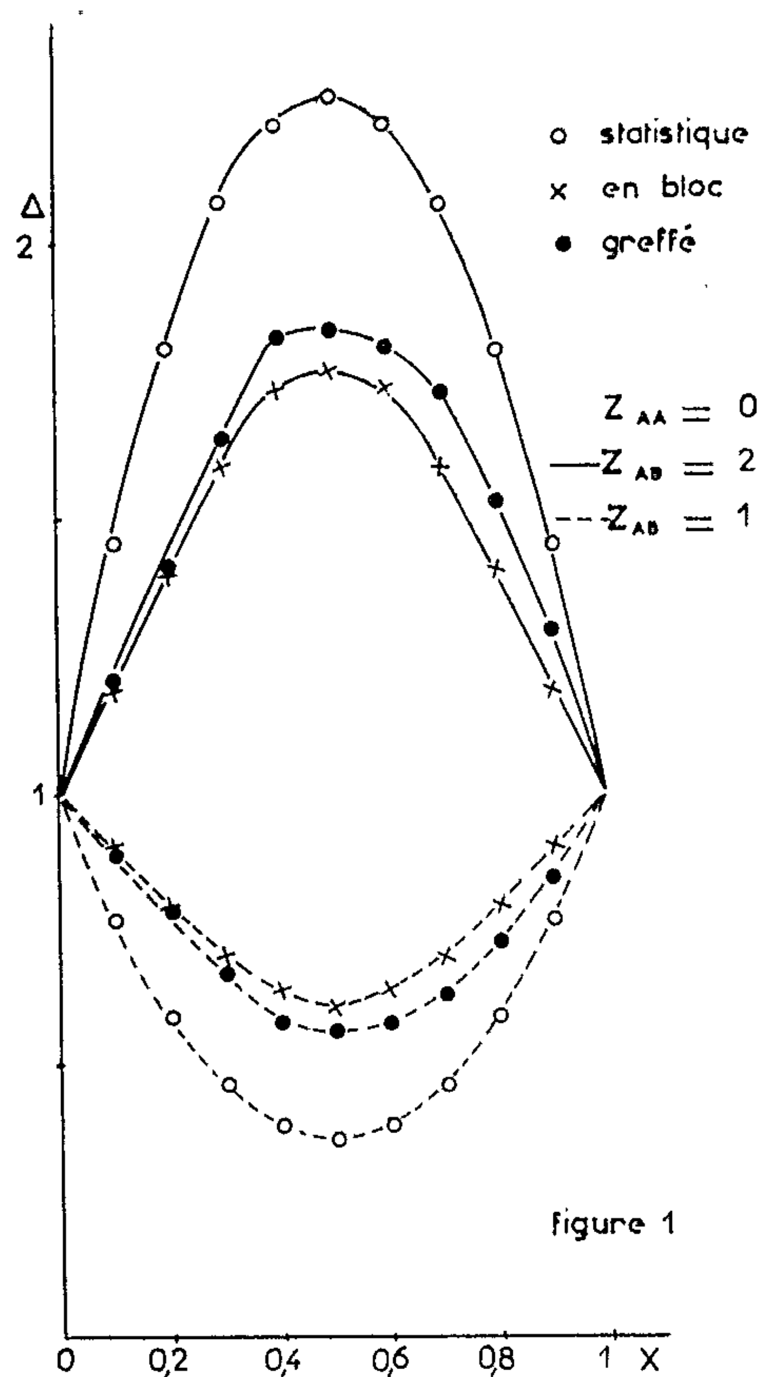
Dans le cas où α n'est plus voisin de 1, différentes formules empiriques ont été proposées [[4], [5]], mais leur légitimité est loin d'être établie rigoureusement.

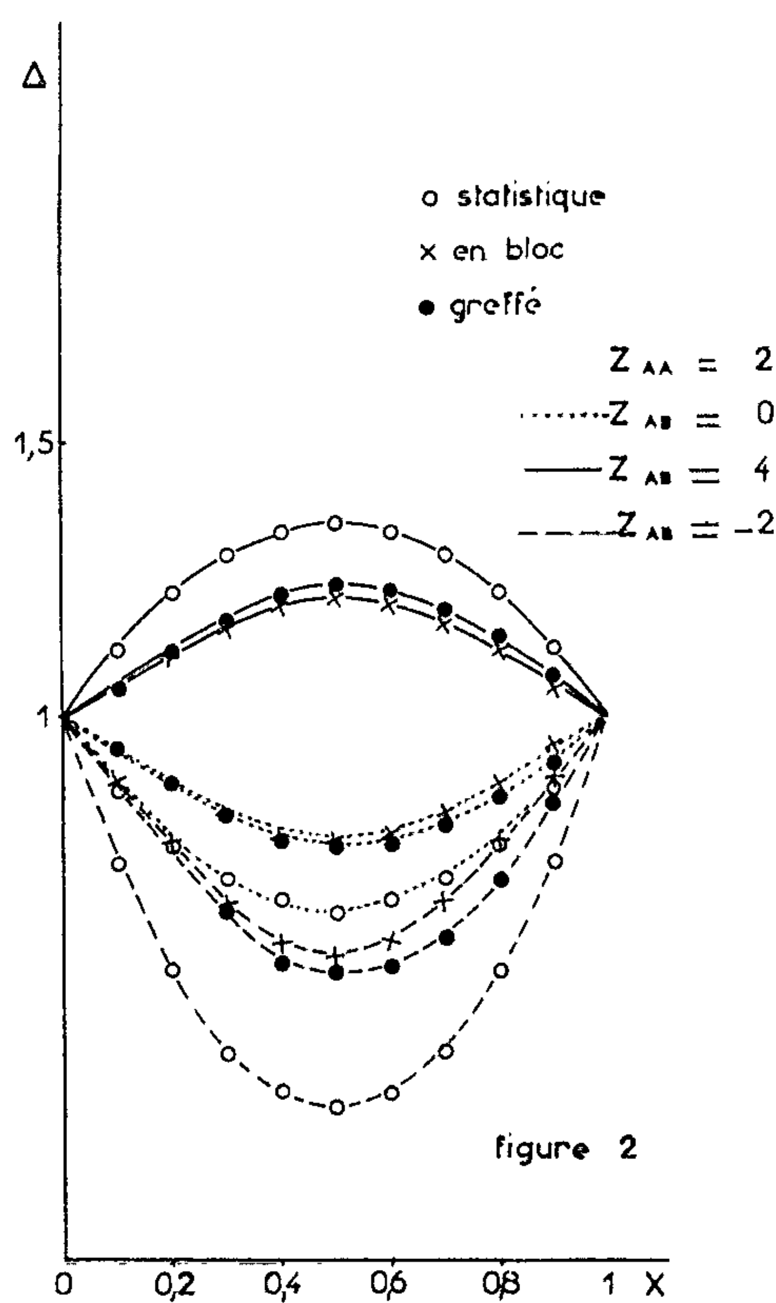
Dans ce travail, nous avons essayé de généraliser aux copolymères formés de deux types de monomères le traitement rigoureux de Fixman [2] valable pour α voisin de 1, qui donne dans le cas d'un homopolymère de Gauss, la formule

$$\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0}=\alpha^2=1+\left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}}N^{\frac{1}{2}}X\frac{134}{105},$$

où b est la longueur de l'élément statistique de la chaîne et N le nombre de ces éléments.

Il est évident que, dans le cas d'un copolymère, il n'est pas possible d'utiliser un seul paramètre d'interaction. Il faut considérer les trois paramètres X_{AA}, X_{BB} et X_{AB} caractérisant dans le solvant considéré, les interactions entre deux monomères du type A, deux monomères du type B et un monomère du type A et un du type B. Cette façon de procéder suppose que les interactions entre deux monomères du type A ne dépendent pas de la nature des voisins immédiats de A le long de la chaîne. Nous carac-







tériserons la chaîne de copolymère par les nombres N_A et N_B d'unités A et B et nous poserons

$$N_A + N_B = N, \qquad N_A = xN, \qquad N_B = (1 - x)\,N.$$

Dans le cadre de ces hypothèses, nous étudierons trois cas particuliers :

1. *Le copolymère statistique.* — On admet ici que les probabilités géométriques sont les mêmes pour les deux espèces de monomères. On trouve alors, tous calculs faits :

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} = 1 + \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} N^{\frac{1}{2}} \left[\frac{134}{105} x^2 X_{AA} + \frac{134}{105}(1-x)^2 X_{BB} + \frac{134}{105} 2x(1-x)\,X_{AB}\right].$$

2. *Le copolymère en bloc.* — On considérera ici le copolymère à deux blocs

AAA.....AA BB.....BBB.

En utilisant les mêmes notations, on obtient

$$\frac{\langle R^2\rangle}{\langle R^2\rangle_0} = 1 + \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} N^{\frac{1}{2}}$$
$$\times \left\{ X_{AA}\frac{x^{\frac{5}{2}}}{105}(392 - 258x) + X_{BB}\frac{(1-x)^{\frac{5}{2}}}{105}(258x + 134)\right.$$
$$\left. + X_{AB}\left[\left(\frac{134}{105}\right) - \frac{x^{\frac{5}{2}}}{105}(392 - 258x) - \frac{(1-x)^{\frac{5}{2}}}{105}(258x + 134)\right]\right\}.$$

3. *Le copolymère greffé à deux blocs.* — On suppose qu'on a trois chaînes de N_1, N_2, N_3 chaînons dont deux sont de l'espèce A et l'autre de l'espèce B et que ces trois chaînes ont un point commun. On a ainsi le modèle le plus simple d'un copolymère greffé.

La formule à laquelle on arrive étant encombrante et difficile à utiliser, nous ne donnerons le résultat que dans le cas où les deux branches de même nature ont la même longueur, ce qui revient à supposer que le greffon est placé au milieu de la chaîne principale. On trouve alors

$$\langle R^2\rangle = \frac{b^2 N}{6}\left(1 - \frac{3}{2}x^2 + \frac{3}{2}x^3\right) + \frac{1}{2N^2}\left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} b^2 N^{\frac{7}{2}}$$
$$\times \left\{ X_{AA}\left[0{,}425(1-x)^{\frac{7}{2}} + 0{,}592x^{\frac{5}{2}} - 0{,}166x^{\frac{7}{2}}\right] + X_{BB}\left[1{,}244x(1-x)^{\frac{5}{2}}\right]\right.$$
$$+ X_{AB}\left[-6{,}54(1-x)^{\frac{7}{2}} + 1{,}967x^{\frac{7}{2}} + 4{,}406(1-x)^{\frac{7}{2}}\right.$$
$$+ \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{\frac{5}{2}}(6{,}044x - 3{,}55) - 2{,}954x^{\frac{5}{2}}$$
$$+ (1-x)^{\frac{5}{2}}(5{,}689 - 12{,}089x)$$
$$\left.\left. + \left(1 - x\right)^{\frac{1}{2}}\frac{8}{9}x\left(\frac{x^3}{8} + (1-x)^3\right) - 3{,}55x^2(1-x)^{\frac{3}{2}}\right]\right\}.$$

L'usage quantitatif de ces formules est limité au cas où les trois paramètres d'interactions sont petits ; nous pensons cependant qu'elles décrivent qualitativement les phénomènes dans les bons solvants. Elles ont l'avantage de mettre en évidence l'effet de la structure sur l'expansion de la chaîne et permettent de différencier les types de polymères que nous avons étudiés. Ainsi on remarque que le coefficient numérique de X_{AB} dépend beaucoup de la structure.

Pour illustrer ce fait, nous avons envisagé un copolymère formé de deux types de monomères tels que, dans un solvant donné, les interactions X_{AA} et X_{BB} soient égales. Nous avons tracé le rapport Δ du carré moyen du rayon de giration vrai au carré moyen du rayon de giration qu'on obtiendrait si X_{AB} était égal à X_{AA} et X_{BB}, c'est-à-dire si le copolymère se comportait comme un homopolymère, en fonction du para-

mètre de composition x, pour différentes valeurs de X_{AA} et X_{AB}. Nous poserons pour simplifier

$$\left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3}{2}} N^{\frac{1}{2}} X_{AA} = z_{AA},$$

avec des définitions similaires pour z_{BB} et z_{AB}. Sur la figure 1, nous avons porté le rapport Δ défini précédemment en fonction de x dans le cas où $z_{AA} = 0$, pour $z_{AB} = 2$ et $z_{AB} = -1$, ceci pour les trois types de copolymères que nous avons envisagés. Sur la figure 2, nous avons supposé $z_{AA} = 2$ et nous avons tracé les courbes correspondantes à $z_{AB} = -2$, 0, 4.

Nous observons que l'allure de ces courbes dépend beaucoup de la valeur numérique de z_{AB}. Leur forme dépend aussi de la structure du copolymère. Pratiquement, s'il y a beaucoup de différence entre un copolymère statistique et un copolymère à deux blocs, la différence est très faible entre le copolymère en bloc et le copolymère greffé.

On voit aussi que plus z_{AA} est petit, plus l'importance du terme z_{AB} devient grande. Ceci montre que, pour mettre ce terme en évidence expérimentalement, il est indispensable d'opérer dans des conditions telles que z_{AA} et z_{BB} soient petits, c'est-à-dire au voisinage du point θ pour les deux homopolymères. La plupart des mesures effectuées ([6]) jusqu'à ce jour l'ont été dans des bons solvants, ce qui explique les difficultés qu'on a rencontrées pour mettre en évidence l'effet de la structure sur le facteur d'expansion de la chaîne. Il faut aussi remarquer qu'on admet, dans le cas des homopo ymères, qu'il y a une corrélation étroite entre α et le second coefficient de viriel A_2 ([7]). On peut généraliser le résultat aux copolymères et suggérer que, tout au moins qualitativement, il y aura corrélation entre les valeurs de α que nous avons calculées et celles de A_2.

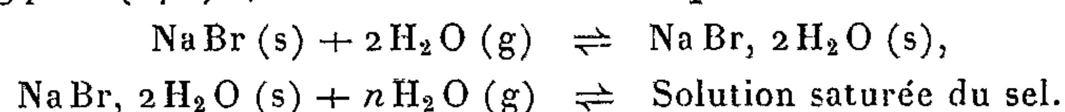
(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) B. H. ZIMM W. H. STOCKMAYER et M. FIXMAN, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1716.
([2]) M. FIXMAN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1656.
([3]) H. YAMAKAWA et M. KURATA, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1958, p. 78.
([4]) P. J. FLORY, *Principles of polymer chemistry*, Ithaca, New York, Cornell University Press, 1953.
([5]) M. KURATA, W. H. STOCKMAYER et A. ROIG, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 151.
([6]) W. H. STOCKMAYER, L. D. MOORE, J. R. M. FIXMAN et B. N. EPSTEIN, *J. Polymer Sc.*, 16, 1955, p. 517.
([7]) M. KURATA et W. H. STOCKMAYER, *Advan. Polymer Sc.*, 3, 1963, p. 196.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étapes de la formation d'une solution aqueuse de bromure de sodium à partir des phases* NaBr (s) *et* H_2O (g). Note (*) de Mmes **Ginette Watelle-Marion**, **Aline Thrierr-Sorel** et M. **Michel Lallemant**, présentée par M. Georges Champetier.

Le tracé des courbes isobares, obtenues par thermogravimétrie, conduit aux équations $\log p = (A/T) + B$ caractérisant les équilibres suivants :



$$NaBr\,(s) + 2H_2O\,(g) \rightleftharpoons NaBr,\,2H_2O\,(s),$$

$$NaBr,\,2H_2O\,(s) + nH_2O\,(g) \rightleftharpoons \text{Solution saturée du sel.}$$

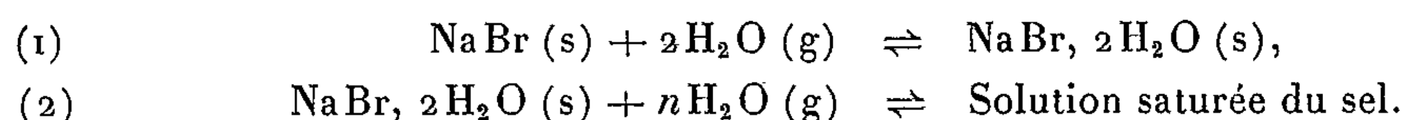
La valeur de ΔH relative à ce dernier équilibre est trouvée égale à celle attachée à l'équilibre de condensation-vaporisation de l'eau pure. On étudie par diffractométrie X l'évolution structurale $NaBr\,(s) \rightarrow NaBr,\,2H_2O\,(s)$.

Appareillage. — L'étude thermogravimétrique est effectuée sous une pression connue de vapeur d'eau comprise entre 2 et 45 mm de mercure et sous vide (10^{-3} mm de mercure) à l'aide d'une thermobalance du type Mac Bain à enregistrement graphique.

L'analyse structurale, par diffraction des rayons X, est réalisée avec le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1{,}5405$ Å). Le goniomètre de l'appareil utilisé est équipé d'une cellule chauffante, étanche [1], permettant de reproduire les conditions expérimentales de température et de pression fixées en balance.

Établissement des courbes d'équilibre pression-température. — Un échantillon de NaBr, d'environ 15 mg (grains de 20 μ), placé dans la nacelle de la thermobalance, est soumis à une pression de vapeur d'eau et à une température telles que le sel reste anhydre. On effectue ensuite une descente linéaire de température d'environ 1°C/h. L'hydratation du sel et la déliquescence se manifestent par deux augmentations successives de la masse de l'échantillon.

Les isobares obtenues permettent de tracer, pour diverses pressions de vapeur d'eau, les courbes d'équilibre A et B représentées sur la figure 1 et relatives respectivement aux équilibres binaires monovariants suivants :



$$(1)\qquad NaBr\,(s) + 2H_2O\,(g) \rightleftharpoons NaBr,\,2H_2O\,(s),$$

$$(2)\qquad NaBr,\,2H_2O\,(s) + nH_2O\,(g) \rightleftharpoons \text{Solution saturée du sel.}$$

Les mesures des tensions de vapeur de solutions saturées de ce sel [4] concordent parfaitement avec nos résultats expérimentaux, ce qui suggère l'application de la thermogravimétrie à de telles déterminations. La courbe C de la figure 1 est relative à l'équilibre



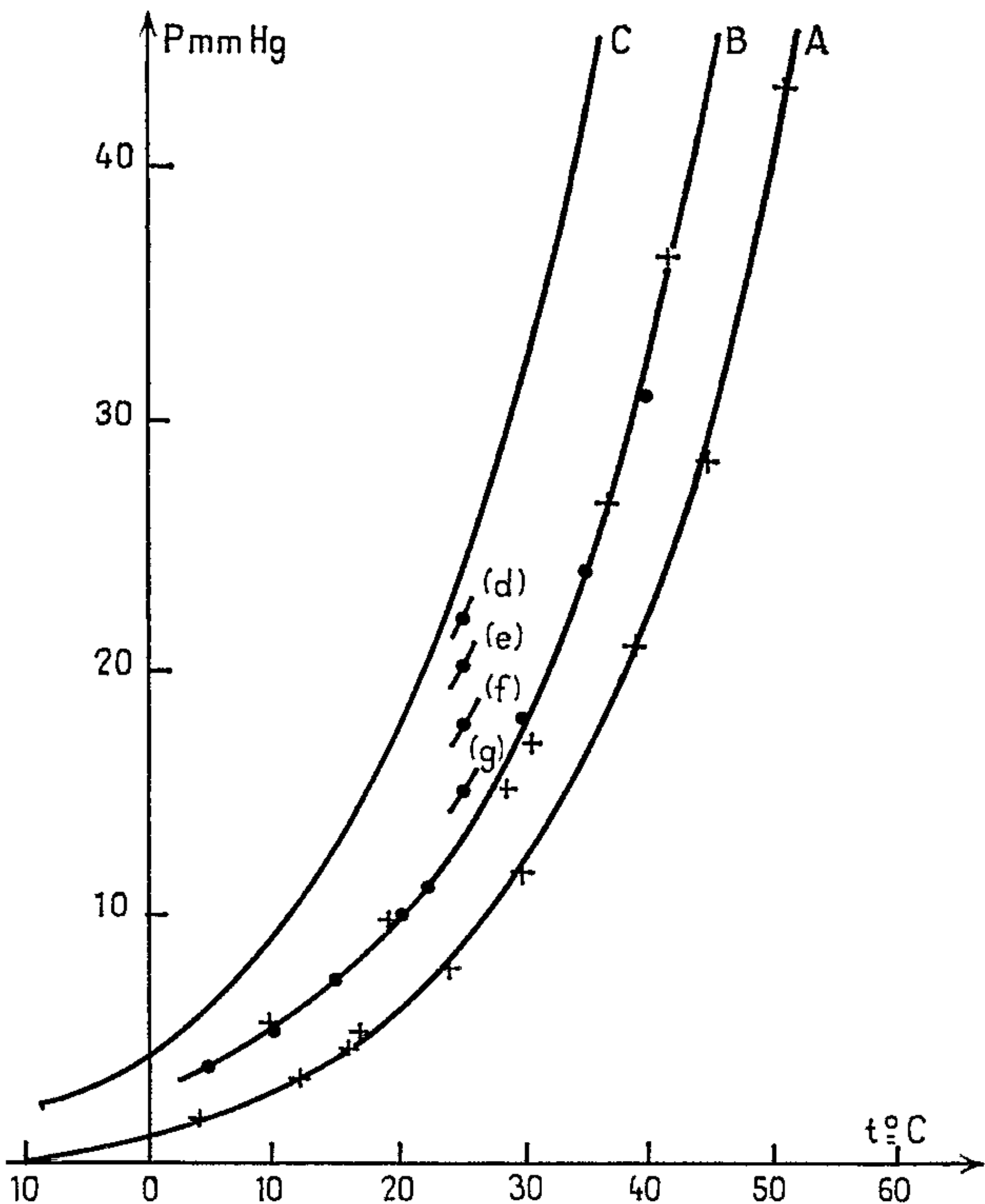
$$(3)\qquad H_2O\,(g) \rightleftharpoons H_2O\,(l).$$

Entre les courbes B et C se situent les courbes d'isoconcentration esquissées sur la figure 1. Les transformées $\log p = f(1/T)$ relatives aux équilibres (1), (2) et (3) admettent respectivement pour équations

(A') $$\log P_{atm} = -\frac{2605}{T} + 6,784,$$

(B') $$\log P_{atm} = -\frac{2278}{T} + 5,891,$$

(C') $$\log P_{atm} = -\frac{2293}{T} + 6,207.$$



Les courbes A, B et C sont relatives respectivement aux équilibres (1), (2) et (3).
Les cercles représentent les valeurs déterminées par mesure des tensions de vapeur [(4), (5)], les croix celles que nous avons obtenues par thermogravimétrie.
Les points (*d*), (*e*), (*f*) et (*g*) sont relatifs à des solutions de bromure de sodium dont les molalités respectives sont 2, 4, 6 et 8.

Les valeurs ΔH et ΔS, tirées de ces équations, sont groupées dans le tableau I. On remarque que les variations d'enthalpie relatives, d'une part à l'équilibre (1) et à l'équilibre de sublimation de la glace, d'autre part aux équilibres (2) et (3) ont des valeurs très voisines.

TABLEAU I.

	ΔH (kcal.mole⁻¹).	ΔS (cal.deg⁻¹.mole⁻¹).
Équilibre (1)	−11,9	31,0
H_2O (g) ⇌ H_2O (s)	−11,9	33,6
Équilibre (2)	−10,4	26,9
H_2O (g) ⇌ H_2O (l)	−10,5	28,4

La valeur peu élevée de ΔH relative à l'équilibre (1) montre la faiblesse de la liaison de l'eau dans le dihydrate; ceci est en accord avec l'interprétation des spectres de résonance protonique faite par Van Meerssche et coll. ([2]) qui signalent une liaison de l'eau par ponts hydrogène dans ce sel. De même, le quasi-parallélisme des courbes (B') et (C') conduit à penser que l'eau qui se condense sur les cristallites de NaBr, $2H_2O$ n'est liée aux ions que par des forces résiduelles. Cette eau « d'hygroscopie » peut être, en effet, facilement extraite du sel par simple pression mécanique au cours d'un pastillage.

Notons que pour chacun des sels hygroscopiques suivants : $MgCl_2$, $6H_2O$; $MgBr_2$, $6H_2O$; $Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$; KNO_2, la valeur de ΔH relative à l'équilibre sel (s) + H_2O (g) $\rightleftharpoons$ solution saturée est également très voisine de — 10,5 kcal.mole^{-1}.

Étude aux rayons X. — Le diffractogramme de la phase NaBr, $2H_2O$ a été indexé d'après les paramètres de la maille déterminés par Culot ([3]). Les premiers espacements réticulaires trouvés et l'indexation des plans sont groupés dans le tableau II ainsi que les intensité relatives obtenues par technique photographique.

TABLEAU II.

NaBr.	NaBr, $2H_2O$.				NaBr.	NaBr, $2H_2O$.			
d (Å).	$d_{exp.}$	I.	$d_{calc.}$	$h, k, l.$	d (Å).	$d_{exp.}$	I.	$d_{calc.}$	$h, k, l.$
	5,211	F	5,211	1 1 0		3,019	F	3,021	0 3 1
	4,913	Mf	4,913	1 1 1	2,988 (200)	2,947	ttf	2,941	1 3 1
	3,985	F	3,983	0 2 1		2,789	tf	2,789	2 0 2
	3,796	M	3,798	1 2 1		2,699	M	2,694	2 1 2
3,449	3,458	F	3,458	0 3 0		2,601	f	2,606	2 0 2
(111)	3,353	Mf	3,360	1 0 2		2,513	AF	2,514	1 3 1
	3,123	M	3,118	2 1 1		2,421	ttf	2,411	1 3 2
	3,103	MF	3,105	0 0 2	2,113 (220)	2,070	Mf	2,072	3 1 2

On distingue deux étapes dans l'évolution structurale NaBr → NaBr, $2H_2O$:

1° Les raies du diffractogramme de NaBr diminuent d'intensité en même temps qu'apparaît la presque totalité des raies du dihydrate dont certaines ont, à ce stade, leur intensité définitive.

2° Il s'opère un remaniement des plans du réseau de l'anhydre.

— La raie (111) diminue d'intensité mais conserve une position très voisine.

— De part et d'autre de la raie (200) apparaissent deux raies nouvelles.

— Les autres raies du réseau de l'anhydre diminuent considérablement d'intensité ou disparaissent.

Ces observations et le fait qu'on retrouve ([3]) dans le dihydrate, des valeurs d'angles et des distances interioniques proches de celles existant

dans l'anhydre, permettent de penser que la transformation a lieu sans destruction du réseau initial.

Notons enfin que la déliquescence du sel est observée nettement par diffractométrie car elle entraîne des variations très importantes de l'intensité des raies, accompagnées de quelques dédoublements et de légères modifications des angles de Bragg pour certaines d'entre elles.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 58, 1958, p. 376.

([2]) M. Van Meerssche, J. M. Dereppe et P. W. Lobo, *Bull.Soc. franç. Minér.*, 85, n° 3, 1962, p. 290.

([3]) J.-P. Culot, P. Piret et M. Van Meerssche, *Ibid.*, p. 282.

([4]) B. Rockland, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 1375.

([5]) J. N. Pearce, M. D. Taylor et M. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, novembre 1928, p. 2951.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Susceptibilité magnétique du trifluorure et du β-pentafluorure d'uranium.* Note (*) de MM. **Nguyen-Nghi**, **Hubert Marquet-Ellis** et **Albert-José Dianoux**, présentée par M. Francis Perrin.

Les susceptibilités magnétiques de UF_3 et de β-UF_5 sont mesurées aux températures supérieures à 86°K. Elles vérifient la loi de Curie-Weiss au-dessus de 128°K. Pour UF_3, le moment magnétique est $\mu = 3{,}50 \pm 0{,}017\ \mu_B$/ion uranium et la constante de Weiss $\Delta = 32{,}2 \pm 3{,}1$°K. Pour β-$UF_5$, $\mu = 2{,}24 \pm 0{,}01\ \mu_B$/ion uranium et $\Delta = 75{,}4 \pm 2{,}1$°K.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié la susceptibilité magnétique de UF_3 entre 293 et 723°K. Le présent travail fait état de mesures de susceptibilité magnétique à plus basse température (jusqu'à 86°K) de β-UF_5 et de UF_3. Les déterminations sont effectuées selon la méthode de Faraday, sous une pression de 100 mm d'argon, d'hydrogène ou d'hélium, avec un champ de 9 200 Oe et un entrefer de 40 mm. Quelquefois nous utilisons deux autres intensités de champ (4 850 et 7 100 Oe) pour confirmer l'absence d'impuretés ferromagnétiques dans les échantillons. Ces derniers sont disposés dans une nacelle en aluminium pur suspendue au fléau d'une balance enregistreuse Ugine-Eyraud [2]. Le cryostat de même modèle que celui construit par Van den Bosch [3] permet de maintenir l'échantillon à température constante, au degré près, entre 86 et 373°K. Le chauffage des solides de la température ambiante à 800°K est réalisé à l'aide d'un four dont l'enroulement électrique est tel que le champ produit soit nul en tout point de son axe.

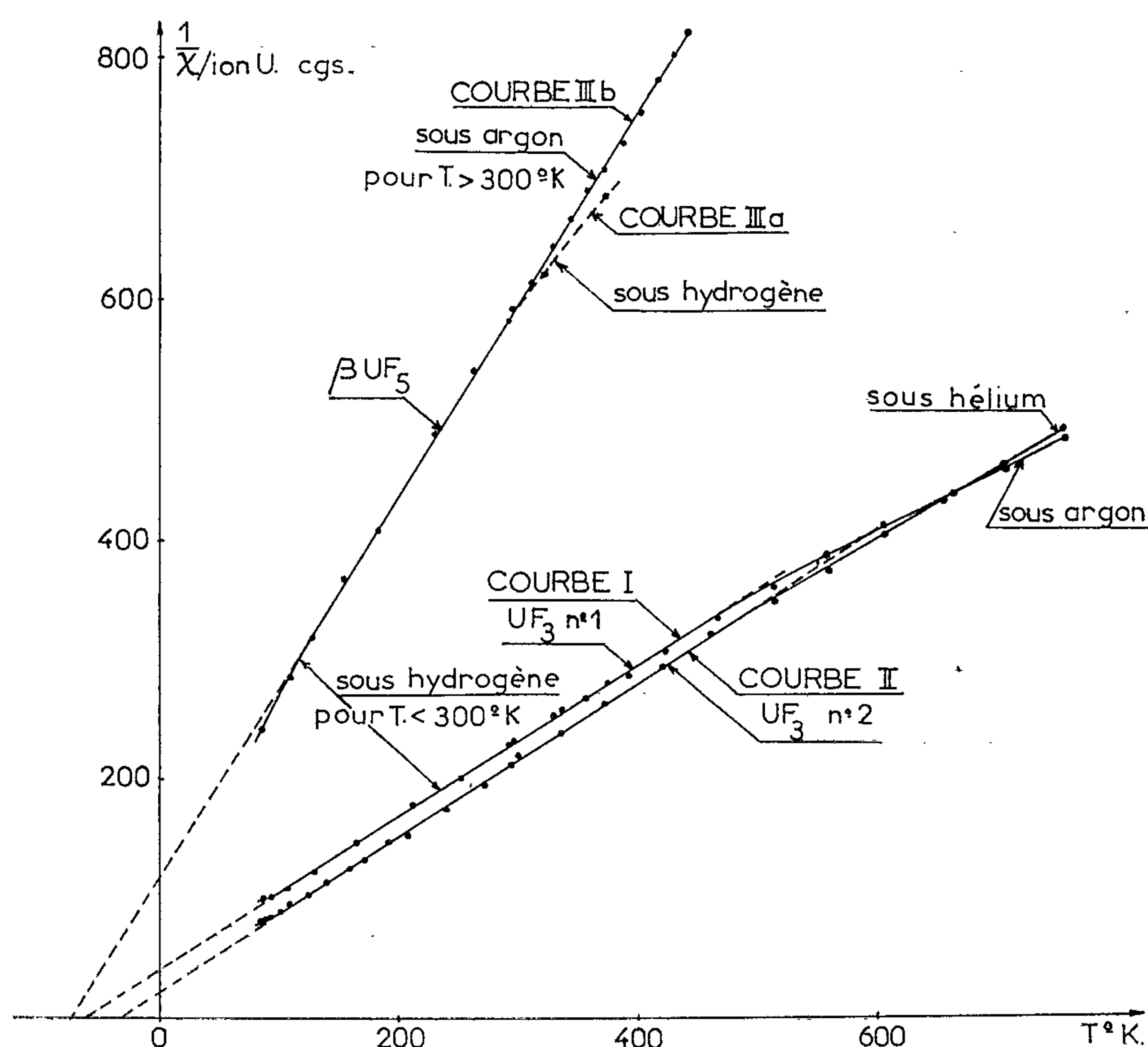
Susceptibilité magnétique de UF_3. — Les variations de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de deux échantillons de UF_3 de pureté différente sont indiquées sur les courbes I et II de la figure.

La diffraction des rayons X révèle que l'échantillon (II) est pur, tandis que (I), étudié dans notre Note précédente [1], contient des traces de UF_4. De 128 à 460°K, la loi de Curie-Weiss est vérifiée. Après correction du diamagnétisme des ions ($U^{III} = -53{,}3.10^{-6}$; $F^- = -7{,}25.10^{-6}$ C. G. S.) on calcule un moment magnétique $\mu = 3{,}50 \pm 0{,}017\ \mu_B$/ion uranium et une constante de Weiss $\Delta = 32{,}2 \pm 3{,}1$°K. Au-delà de 460°K, nous observons un écart à la loi de Curie-Weiss; cet écart est plus important quand les mesures sont effectuées sous atmosphère d'argon. Il serait dû à une transformation superficielle de UF_3 en oxyde d'uranium, par les impuretés dans les gaz.

Susceptibilité magnétique de β-UF_5. — La susceptibilité magnétique de ce composé est mesurée sous 100 mm de pression d'hydrogène (courbe III *a*) ou d'argon (courbe III *b*). La loi de Curie-Weiss est vérifiée de 128 à 420°K. Après correction du diamagnétisme des ions [$U^V = -33{,}8.10^{-6}$ C. G. S., d'après la méthode de W. R. Angus [4]], on

calcule un moment magnétique $\mu = 2,24 \pm 0,01$ μ_B/ion uranium et une constante de Weiss $\Delta = 75,4 \pm 2,1$°K.

D'après la courbe III *a*, il semble que β-UF_5 soit réduit par l'hydrogène dès 320°K. Enfin à 457°K et sous atmosphère d'hélium, nous observons une perte de poids (ΔP % = 18,3 après 45 h de chauffage) et une augmentation de susceptibilité magnétique ($\chi_g = 6,51.10^{-6}$ C. G. S à 293°K). Elles sont dues à la dismutation de β-UF_5 en UF_6 (gaz) et U_2F_9 (solide). Rappelons que l'un de nous (⁵) a déterminé à 292°K pour U_2F_9 : $\chi_g = 8.10^{-6}$ C. G. S. et pour β-UF_5 : $\chi_g = 5.10^{-6}$ C. G. S.



(*) Séance du 23 novembre 1964.

(¹) NGUYEN-NGHI, A. J. DIANOUX et H. MARQUET-ELLIS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 811.

(²) CH. EYRAUD, *Catalogue Soc. franç. Phys.*, 50e exposition, 1953, p. 163-168.

(³) A. VAN DEN BOSCH, *Thèse*, Rapport BLG 190, Centre d'Étude de l'Énergie nucléaire, Bruxelles, mars 1963.

(⁴) W. R. ANGUS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 136, 1932, p. 569.

(⁵) NGUYEN-NGHI, *Contribution à l'étude des fluorures intermédiaires d'uranium* (*Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Lyon, 1961 et Rapport C. E. A. n° 1976, 1961).

(*Laboratoire de Magnétochimie, Département de Physicochimie, Centre d'Études nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la thermolyse des hydrates de l'oxalate de calcium.* Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, présentée par M. Paul Pascal.

Les hydrates de l'oxalate de calcium ont été préparés suivant les indications données par l'étude de leur formation à partir de solutions de chlorure de calcium et d'acide oxalique ou d'oxalate de sodium, en fonction de la concentration en ions $C_2O_4^{2-}$ et Ca^{2+} et du pH (1).

Le trihydrate a été obtenu à 12° en milieu dilué, à pH 1,3, en versant goutte à goutte 15 ml d'acide oxalique 0,5 M dans 500 ml de solution de chlorure de calcium 0,02 M additionnés de 40 ml d'acide chlorhydrique normal. Le sel obtenu au bout de 15 mn a été retenu sur filtre de pores compris entre 15 et 40 μ de diamètre.

Le dihydrate a été préparé à 12° de deux manières différentes. D'après la première, à pH 6, 40 ml d'oxalate de sodium 0,25 M ont été ajoutés goutte à goutte à 250 ml de chlorure de calcium 0,4 M. La précipitation immédiate, en grains très fins, n'est arrêtée que par des filtres de pores 0,64 μ. Le deuxième mode opératoire utilise le chlorure ferrique (2) qui ralentit la réaction. A 250 ml de chlorure de calcium 0,5 M sont ajoutés 20 ml d'acide oxalique 0,5 M contenant 0,00175 mole de chlorure ferrique. Les premières précipitations, teintées par de l'oxalate ferreux, ont été éliminées au bout de 30 mn, les dernières, obtenues à pH 1,25, blanches et cristallines, sont faites de grains de dimensions supérieures à 90 μ.

Le monohydrate, préparé par action de l'acide oxalique sur une solution de chlorure de calcium en excès à ébullition, reste sur les filtres de pores de diamètre égal à 15 μ.

Les diverses préparations ont été lavées à l'eau, l'alcool, l'éther et séchées à l'air à poids constant, à la température ordinaire pour les di- et tri-hydrates et à 75° pour le monohydrate. Les analyses ont permis de calculer les rapports stœchiométriques $C_2O_4/Ca = 1{,}00 \pm 0{,}01$ pour les trois sels, $H_2O/Ca = 3{,}00 \pm 0{,}03$ pour le trihydrate, $1{,}00 \pm 0{,}01$ pour le monohydrate, de 2,5 à 2,7 pour le dihydrate à grains très fins et $2{,}30 \pm 0{,}05$ pour le dihydrate préparé en présence de chlorure ferrique (2). Le dihydrate, pour lequel nous avions admis la formule CaC_2O_4, $2{,}25\ H_2O$ (2) renferme toujours de l'eau zéolithique; celle-ci est d'autant plus abondante que les microcristaux sont plus fins.

La décomposition de ces hydrates a été étudiée de 25 à 1000° par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle.

Les courbes diffèrent quelque peu suivant les quantités de substances introduites et la vitesse de chauffe. Elles sont sensiblement reproductibles pour une même préparation si ces deux facteurs restent identiques, ce qui a permis de suivre l'évolution de la thermolyse en analysant chimiquement et röntgénographiquement les résidus de décomposition aux températures où se sont manifestées des singularités sur les courbes complètes, dont certaines sont reproduites sur les figures 1 et 2.

Les enregistrements thermogravimétriques, effectués sur les trois hydrates, à température ascendante à la vitesse de 300°/h, accusent par des paliers nets la transformation de l'oxalate anhydre en carbonate vers 460°, puis en chaux vers 800°. En outre, le passage du trihydrate

au monohydrate est marqué par un point d'inflexion vers 145°. Les courbes de pyrolyse I et II (*fig.* 1) relatives au dihydrate contenant plus ou moins d'eau zéolithique, indiquent par un point d'inflexion vers 100° le passage par le sel à $2H_2O$.

L'analyse röntgénographique montre que pour les trois hydrates le carbonate formé est du type calcite. Elle confirme que le dihydrate à 2 molécules d'eau a le même réseau cristallin que le sel plus hydraté ([3]). Le monohydrate n'apparaît que si l'on arrête la transformation du dihydrate en oxalate anhydre vers 200° au milieu de la chute gravimétrique qui

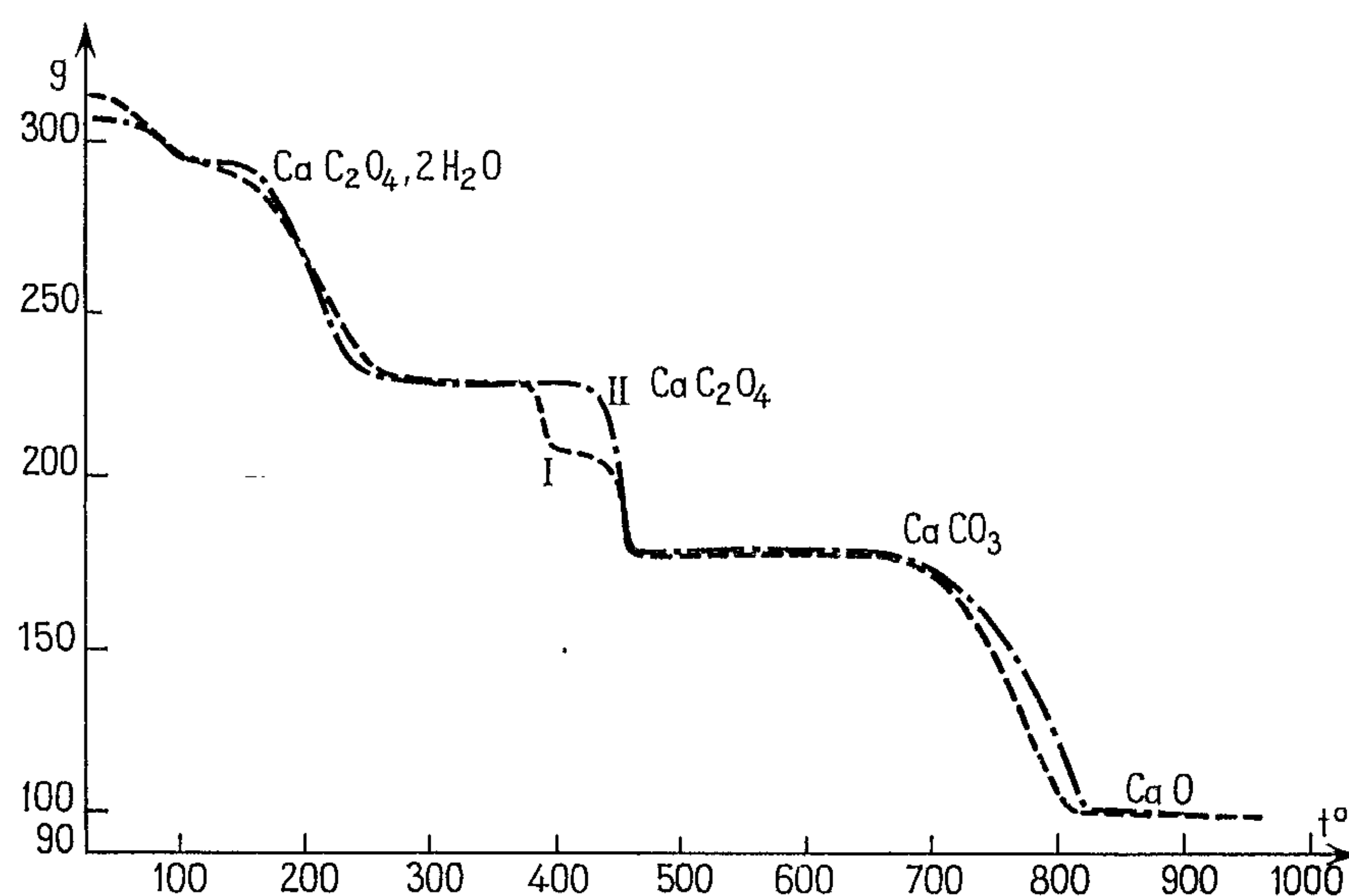


Fig. 1. — A. T. G.

- - - - - Courbe I : 300°/h, 0,5 g de CaC_2O_4, 2,7 H_2O, à grains fins.

— · — » II : » » 2,3 H_2O, à gros grains.

décèle la réaction. L'oxalate anhydre présente un diagramme variable, qui fait retour par hygroscopicité à celui du monohydrate au bout de quelques heures.

L'analyse thermique différentielle permet de retrouver ces résultats et de suivre les étapes du passage de l'oxalate anhydre à la calcite, particulièrement complexe dans le cas du dihydrate à grains très fins. Les röntgénogrammes relatifs aux diverses singularités de la courbe I (*fig.* 2) effectuée à marche ascendante à raison de 200°/h, montrent que les deux pics endothermiques situés vers 120 et 235° marquent la formation du monohydrate d'une part, de l'oxalate anhydre α d'autre part. La branche légèrement ascendante s'étendant d'environ 250 à 370° correspond à une transformation faiblement exothermique aboutissant à l'oxalate anhydre β; un pic très nettement exothermique vers 405°, correspond à un nouvel oxalate anhydre γ mélangé de calcite.

De 405 à 500° les diagrammes n'indiquent que la disparition progressive de l'oxalate γ en faveur de la calcite. En l'absence de spectres caracté-

ristiques nouveaux et sans analyses de la phase gazeuse, les irrégularités présentées par le dernier pic exothermique à 475° et le pic intermédiaire à 432° ne peuvent pas être interprétées. La formation de carbone amorphe, décelée au-delà du premier pic exothermique par un très léger charbonnement vers 465°, et sa disparition ultérieure, complète vers 500°, n'interviennent que faiblement.

Les analyses chimiques confirment les données röntgénographiques, en particulier la nature de l'oxalate γ toujours mélangé de calcite. A 410°

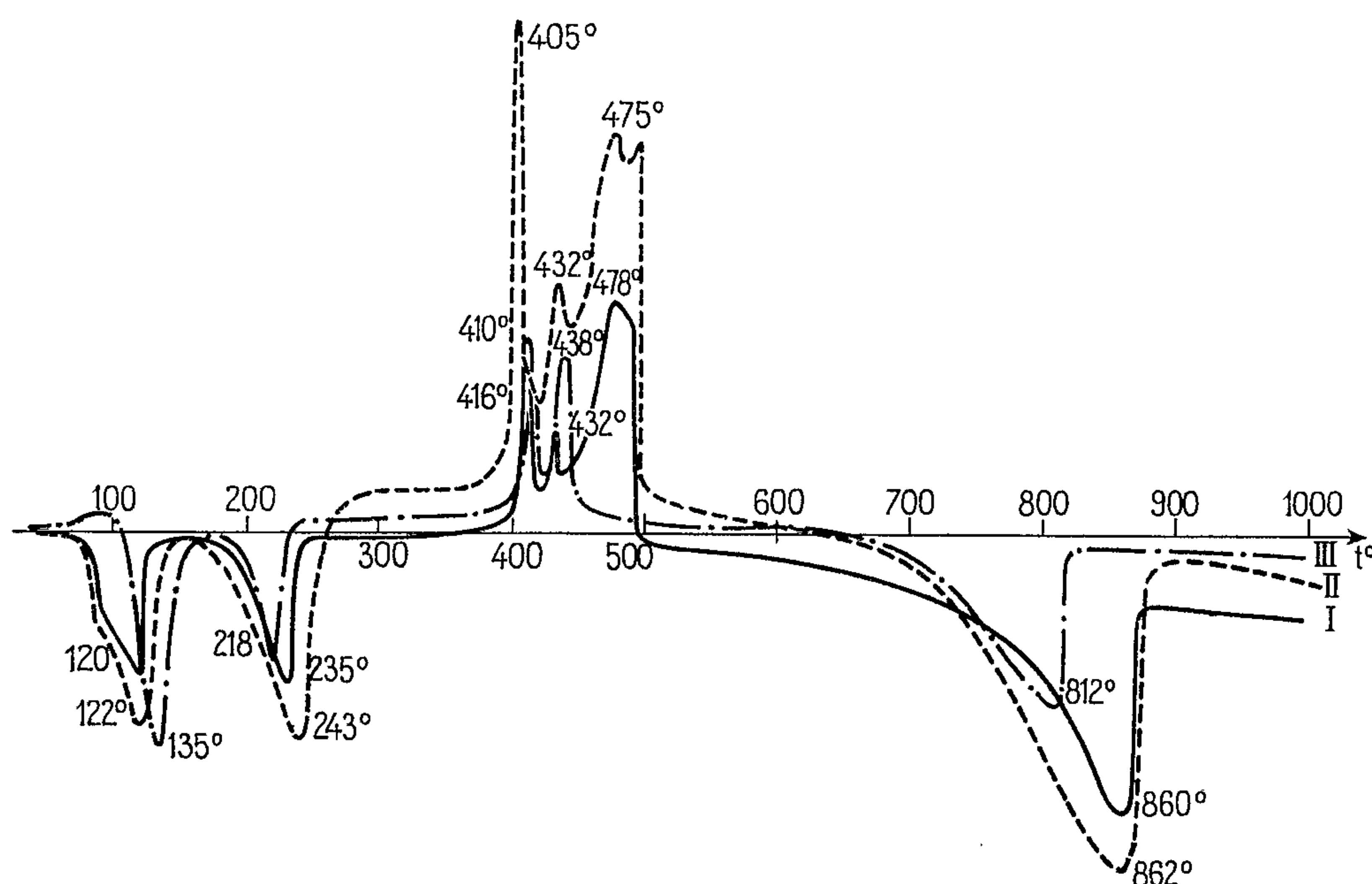


Fig. 2. — A. T. D.

———	Courbe I	:	200°/h, 0,5 g de CaC_2O_4, 2,7 H_2O, à grains fins.
- - - - -	» II	:	300°/h. » » »
— · —	» III	:	200°/h, 0,2 g de CaC_2O_4, 2,3 H_2O, à gros grains.

au sommet du premier pic exothermique, on trouve 92,2 % d'oxalate et 4,3 de calcite et à sa base externe, à 420°, 91,5 % et 5,5. Par ailleurs, l'oxalate γ, comme les oxalates α et β, se transforme à l'air, en monohydrate, beaucoup plus lentement toutefois, au bout de quelques semaines au lieu de quelques heures.

La pyrolyse du dihydrate à grains fins donne donc les réactions principales suivantes :

$CaC_2O_4, 2,7H_2O \rightarrow CaC_2O_4, 2H_2O + 0,7H_2O$ (endothermique)	90°
$CaC_2O_4, 2H_2O \rightarrow CaC_2O_4, H_2O + H_2O$ (endothermique)	120
$CaC_2O_4, H_2O \rightarrow \alpha - CaC_2O_4 + H_2O$ (endothermique)	235
$\alpha - CaC_2O_4 \rightarrow \beta - CaC_2O_4$ (exothermique)	250 à 370
$\beta - CaC_2O_4 \rightarrow \gamma - CaC_2O_4$ (exothermique)	410
$\gamma - CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$ (exothermique)	410 à 475
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (endothermique)	860

L'un des trois pics exothermiques et la variété γ disparaissent si, au lieu du dihydrate à grains fins de dimensions supérieures à 0,64 μ, on utilise du dihydrate à grains plus gros, du monohydrate ou du trihydrate, dont les microcristaux ont une taille dépassant respectivement 90, 15 et 40 μ; le stade β fait directement alors place à la calcite.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes des formes α, β, γ sont les suivantes :

α — CaC_2O_4 : 6,10 FF; 5,84 F; 4,48 f; 4,20 fff; 3,98 fff; 3,66 FF; 3,03 m; 2,92 m; 2,83 ff; 2,75 fff; 2,63 fff; 2,50 fff; 2,46 f; 2,37 FF; 2,33 ff; 2,25 ff; 2,18 fff; 2,14 fff; 2,08 ff; 2,02 ff; 2,00 ff; 1,939 f; 1,868 ff; 1,840 f; 1,790 fff; 1,775 fff; 1,731 ff; 1,716 fff; 1,681 fff; 1,618 fff; 1,591 fff; 1,564 fff; 1,538 fff; 1,515 ff; 1,484 fff; 1,454 ff; 1,420 fff.

β — CaC_2O_4 : 6,20 FF; 5,83 F; 5,33 fff; 5,12 fff; 4,25 ff; 3,67 FF; 3,09 f; 2,95 fff; 2,92 m; 2,83 fff; 2,64 ff; 2,49 ff; 2,44 fff; 2,39 FF; 2,22 fff; 2,14 ff; 2,02 f; 1,980 fff; 1,945 f; 1,890 fff; 1,845 m; 1,824 fff; 1,776 fff; 1,710 fff; 1,651 fff; 1,635 fff; 1,595 fff; 1,527 ff; 1,503 fff; 1,460 ff; 1,431 fff; 1,344 ff.

γ — CaC_2O_4 : 5,01 fff; 4,28 m; 3,47 fff; 3,19 FF; 2,918 fff; 2,892 ff; 2,750 f; 2,730 ff; 2,667 fff; 2,505 m; 2,414 ff; 2,398 f; 2,370 F; 2,142 ff; 1,993 m; 1,908 f; 1,894 m; 1,854 f; 1,846 F; 1,773 ffff; 1,742 ffff; 1,721 ff; 1,678 f; 1,636 ff; 1,590 fff; 1,565 ffff; 1,559 ffff; 1,549 ff; 1,502 ffff; 1,435 fff; 1,425 ff; 1,394 ff; 1,388 ff; 1,375 ff; 1,317 fff; 1,298 ff; 1,281 ff; 1,242 f; 1,208 fff; 1,200 f; 1,141 ff.

Les spectres α et β s'identifient aux diagrammes II et III figurant dans les travaux récents de R. Hocart, N. Gérard et G. Watelle-Marion [4], effectués à partir du mono et du trihydrate. Nous avons pu toutefois faire apparaître en utilisant un dihydrate à grains fins, une nouvelle variété d'oxalate anhydre γ, plus stable à l'air que les formes α et β.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 296.

(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1073.

(3) En accord avec T. Pobéguin, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 808.

(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3709. Le diagramme I correspond au monohydrate dont les équidistances réticulaires ont été données (2).

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'orthothiosilicate et l'orthothiogermanate de manganèse.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller, Guy Perez, Jean Serment** et **Antoine Hardy**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude des systèmes SiS_2-MnS et GeS_2-MnS entre 900 et 1200°C ne laisse apparaître qu'un seul composé ternaire, Mn_2SiS_4 ou Mn_2GeS_4. Les phases obtenues sont isotypiques. Leur symétrie est orthorhombique avec quatre motifs Mn_2SiS_4 ou Mn_2GeS_4 par maille. Le groupe de symétrie est D_{2h}^{16}.

Nous n'avons connaissance d'aucun travail antérieur sur les systèmes silicium-soufre-manganèse et germanium-soufre-manganèse.

Nous avons exploré la totalité des systèmes SiS_2-MnS et GeS_2-MnS entre 900 et 1200°C. Les réactions étaient terminées après 36 h de chauffe, elles étaient effectuées en tubes de silice scellés sous vide sur des mélanges de corps simples en proportions convenables avec excès de soufre de 1 % environ. Ces mélanges étaient préalablement portés 12 h à 800°C, de manière à permettre la formation des sulfures élémentaires, qui servaient de point de départ aux réactions.

L'analyse radiocristallographique pour toutes les valeurs du rapport $n = MnS/SiS_2$ ou MnS/GeS_2 montre qu'il n'apparaît qu'un seul composé ternaire de formule Mn_2SiS_4 ou Mn_2GeS_4 (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

Les deux composés se présentent sous forme de cristaux noirâtres; après broyage le premier est gris, le second jaune verdâtre.

Lorsqu'il est pulvérulent Mn_2SiS_4 est légèrement hygroscopique, la vapeur d'eau atmosphérique l'hydrolysant lentement avec départ d'hydrogène sulfuré. Mn_2GeS_4 ne s'hydrolyse qu'en milieu chlorhydrique.

Lorsque le traitement thermique s'achève par un refroidissement lent, des cristaux apparaissent sous forme de plaquettes en fer de lance dans le cas du silicium et de fines aiguilles prismatiques dans celui du germanium.

L'étude radiocristallographique sur monocristal a été effectuée à l'aide du rayonnement K_α du cuivre.

Un examen des diagrammes de Laüe permet d'affirmer que chaque cristal possède trois axes binaires perpendiculaires entre eux; la symétrie est donc orthorhombique.

Les diagrammes de cristal tournant et de cristal oscillant permettent de préciser les valeurs des paramètres :

Mn_2SiS_4.	Mn_2GeS_4.
$a = 12,65 \pm 0,01$ Å,	$a = 12,796 \pm 0,002$ Å,
$b = 7,424 \pm 0,008$ Å,	$b = 7,454 \pm 0,003$ Å,
$c = 5,928 \pm 0,008$ Å.	$c = 6,034 \pm 0,008$ Å.

Les masses spécifiques ont été déterminées picnométriquement dans l'orthophtalate de diéthyle, elles sont respectivement de 3,11 et

Mn_2SiS_4.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h, k, l.
6,26	5	2 0 0
5,36	5	1 0 1
4,78	12	2 1 0
4,60	8	0 1 1
4,34	30	1 1 1 2 0 1
3,71	<5	2 1 1 0 2 0
3,43	25	3 0 1
3,11	39	3 1 1
3,04	44	1 2 1
2,810	37	2 2 1
2,783	29	4 0 1
2,688	<5	1 1 2 2 0 2
2,519	<5	2 1 2 3 2 1
2,325	5	5 0 1
2,172	100	2 2 2 4 0 2
2,076	<5	4 1 2
2,029	7	6 1 0 3 2 2
2,006	6	3 3 1
1,970	<5	5 2 1
1,949	<5	1 0 3 4 3 0
1,884	<5	2 0 3 1 1 3
1,855	23	0 4 0 4 3 1
1,835	47	6 2 0
1,730	8	3 3 2 7 0 1 1 2 3
1,680	23	2 2 3 7 1 1
1,634	5	4 1 3

Mn_2GeS_4.

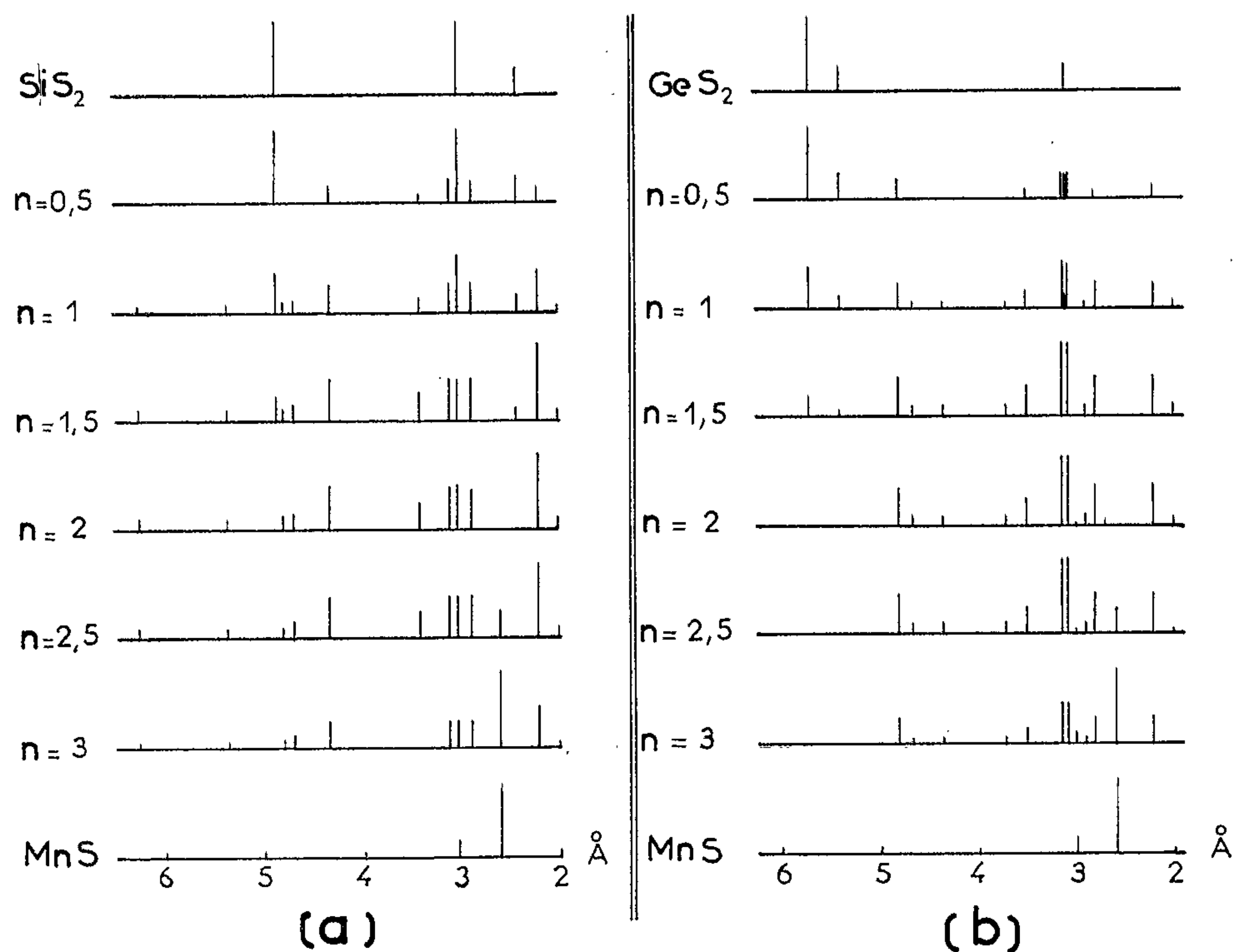
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h, k, l.
6,36	15	2 0 0
4,82	65	2 1 0
4,67	17	0 1 1
4,38	22	2 0 1 1 1 1
3,71	23	0 2 0
3,47	46	3 0 1
3,14	92	3 1 1
3,07	100	1 2 1
2,936	21	1 0 2 4 1 0
2,828	77	4 0 1 2 2 1
2,728	20	2 0 2 1 1 2
2,458	5	3 0 2
2,354	9	5 0 1
2,303	6	1 2 2
2,196	87	4 0 2 2 2 2
2,161	<5	2 3 1
2,103	8	4 1 2
2,051	13	6 1 0 3 2 2
2,020	20	3 3 1
1,958	<5	4 3 0
1,918	<5	1 1 3 2 0 3
1,890	<5	4 2 2 5 1 2
1,862	24	0 4 0 2 1 3 4 3 1
1,850	74	6 2 0
1,817	<5	3 0 3
1,765	<5	3 1 3 1 4 1 6 2 1
1,748	16	3 3 2 7 0 1
1,704	47	7 1 1 2 2 3 4 0 3
1,661	<5	4 1 3
1,643	<5	3 4 1 4 3 2

de 3,56 g/ml. Ces valeurs imposent quatre motifs Mn_2SiS_4 ou Mn_2GeS_4 par maille.

L'examen des rétigrammes effectués suivant l'axe c conduit aux règles d'existence suivantes : dans les plans $(0kl)$, les indices de Miller sont tels que $k + l = 2n$, dans les plans $(hk0)$ tels que $h = 2n$. Le groupe d'espace est donc D_{2h}^{16}, P*nma*.

La détermination des structures est en cours.

Le tableau donne l'indexation des diagrammes de poudres, les intensités des raies observées étant mesurées au spectrogoniomètre Philips.



Mn_2SiS_4 peut être obtenu par une voie différente de celle que nous avons proposée : chauffage entre 900 et 1250°C en tube de silice scellé sous vide de mélanges de bore, de soufre et de sulfure de manganèse; le silicium intervenant dans la formation de Mn_2SiS_4 provient d'une réduction de la silice.

On pouvait se demander si les phases obtenues devaient être considérées comme des sulfures doubles ou des thiosels analogues aux silicates. Le soufre étant plus polarisable encore que l'oxygène, cette dernière hypothèse paraît la plus vraisemblable. Il semble raisonnable de considérer Mn_2SiS_4 et Mn_2GeS_4 comme un orthothiosilicate et un orthothiogermanate de manganèse.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire oxyde de rubidium-anhydride borique.* Note (*) de M. **Antoine-Pierre Rollet** et Mlle **Janine Kocher**, présentée par M. Paul Pascal.

Ce système n'a pas été étudié jusqu'ici. Les équilibres liquide-solide font apparaître la même succession de composés que dans le cas des borates de potassium.

Le monoborate $B_2O_3.Rb_2O$ montre deux variétés cristallines (transformation à 695°). Le pentaborate : $5B_2O_3.Rb_2O$ présente trois variétés dont une est métastable à toutes les températures.

Quelques-uns des borates signalés sont nouveaux notamment l'ennéaborate : $9B_2O_3.Rb_2O$.

Les borates de rubidium ont été étudiés en présence des solutions aqueuses par Andrès (1) et Tolédano (2) (quelques isothermes du système ternaire $H_2O-B_2O_3-Rb_2O$). Le pentaborate anhydre $5\,B_2O_3.Rb_2O$ a été préparé et examiné par Krogh-Moe (3). Mais aucune recherche systématique portant sur les borates anhydres n'a été entreprise. Or les systèmes binaires oxyde alcalin-anhydride borique sont maintenant connus, à l'exception du cas : $Rb_2O-B_2O_3$. Les équilibres liquide-solide de ce dernier système ont donc été étudiés dans la zone de composition comprise entre le monoborate et l'anhydride borique.

Ce travail fait suite à une publication récente de l'un d'entre nous (4) sur le système $Cs_2O-B_2O_3$, et met en œuvre les mêmes méthodes de travail : analyse thermique par courbe d'échauffement, après traitement thermique assurant la cristallisation. Les mélanges très riches en anhydride borique (plus de 75 %) cristallisent difficilement et demandent des recuits d'une durée de l'ordre de la semaine.

Les résultats obtenus sont portés, en fonction de la composition pondérale (B_2O_3 %), sur le diagramme de la figure 1. Dans l'angle inférieur gauche une partie du diagramme a été agrandie.

Les borates de rubidium suivants sont ainsi mis en évidence :

Monoborate	: $B_2O_3.Rb_2O$ (variété β),	transformation	695°
»	: $B_2O_3.Rb_2O$ (variété α),	point de fusion	860
Diborate	: $2B_2O_3.Rb_2O$,	» »	725
Triborate	: $3B_2O_3.Rb_2O$,	» »	750
Tétraborate	: $4B_2O_3.Rb_2O$,	décomposition péritectique	735
Pentaborate	: $5B_2O_3.Rb_2O$ (variété β),	transformation	663
»	: $5B_2O_3.Rb_2O$ (variété α),	point de fusion	775
Ennéaborate	: $9B_2O_3.Rb_2O$,	décomposition péritectique	572

Les autres points caractéristiques du diagramme sont les suivants :

	Phases solides.	t°C.	B_2O_3 %.
Eutexie	$B_2O_3.Rb_2O + 2B_2O_3.Rb_2O$	720	40,0
	$2B_2O_3.Rb_2O + 3B_2O_3.Rb_2O$	710	47,3
	$3B_2O_3.Rb_2O + 4B_2O_3.Rb_2O$	707	57
Eutexie métastable	$3B_2O_3.Rb_2O + 5B_2O_3.Rb_2O\alpha$	700	57,5
Péritexie	$4B_2O_3.Rb_2O + 5B_2O_3.Rb_2O\alpha$	735	59
Transition	$5B_2O_3.Rb_2O\alpha + 5B_2O_3.Rb_2O\beta$	663	79
Péritexie	$5B_2O_3.Rb_2O\beta + 9B_2O_3.Rb_2O$	572	89,5

Le *monoborate* de rubidium cristallise très facilement en longues aiguilles colorées en jaune à chaud. Il se transforme à 695° en une autre variété

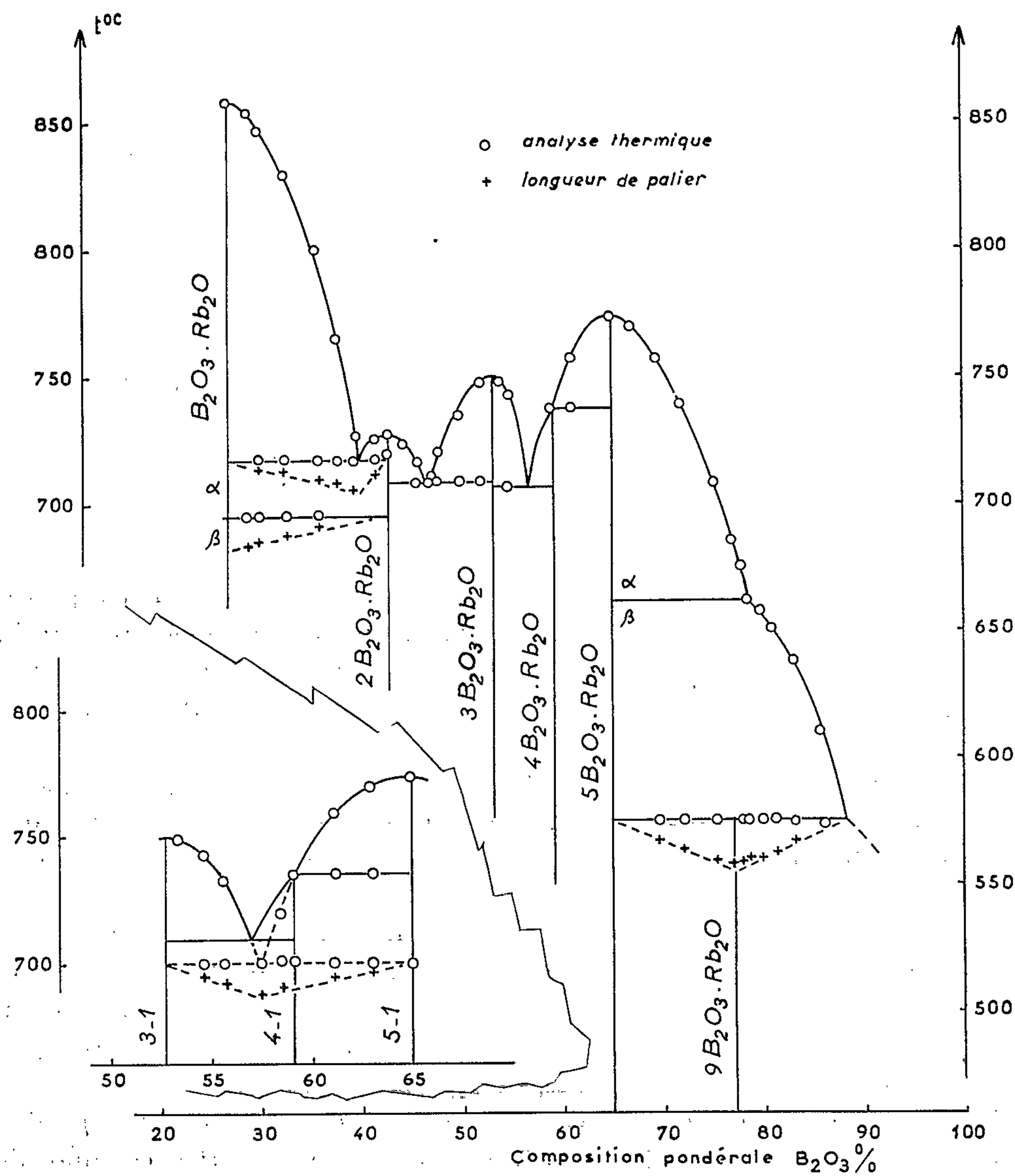


Fig. 1.

cristalline. Quand le sel est pur, la transformation est lente et tend à s'étaler en température, ce qui la rend peu visible en analyse thermique différentielle. Par contre la présence d'une faible quantité d'un autre borate accélère la transformation. Celle-ci se manifeste alors, en analyse thermique directe, sous forme d'un palier réversible.

Des essais de trempe énergique n'ont pas réussi à conserver jusqu'à la température ordinaire la variété α, stable au-dessus de 695°.

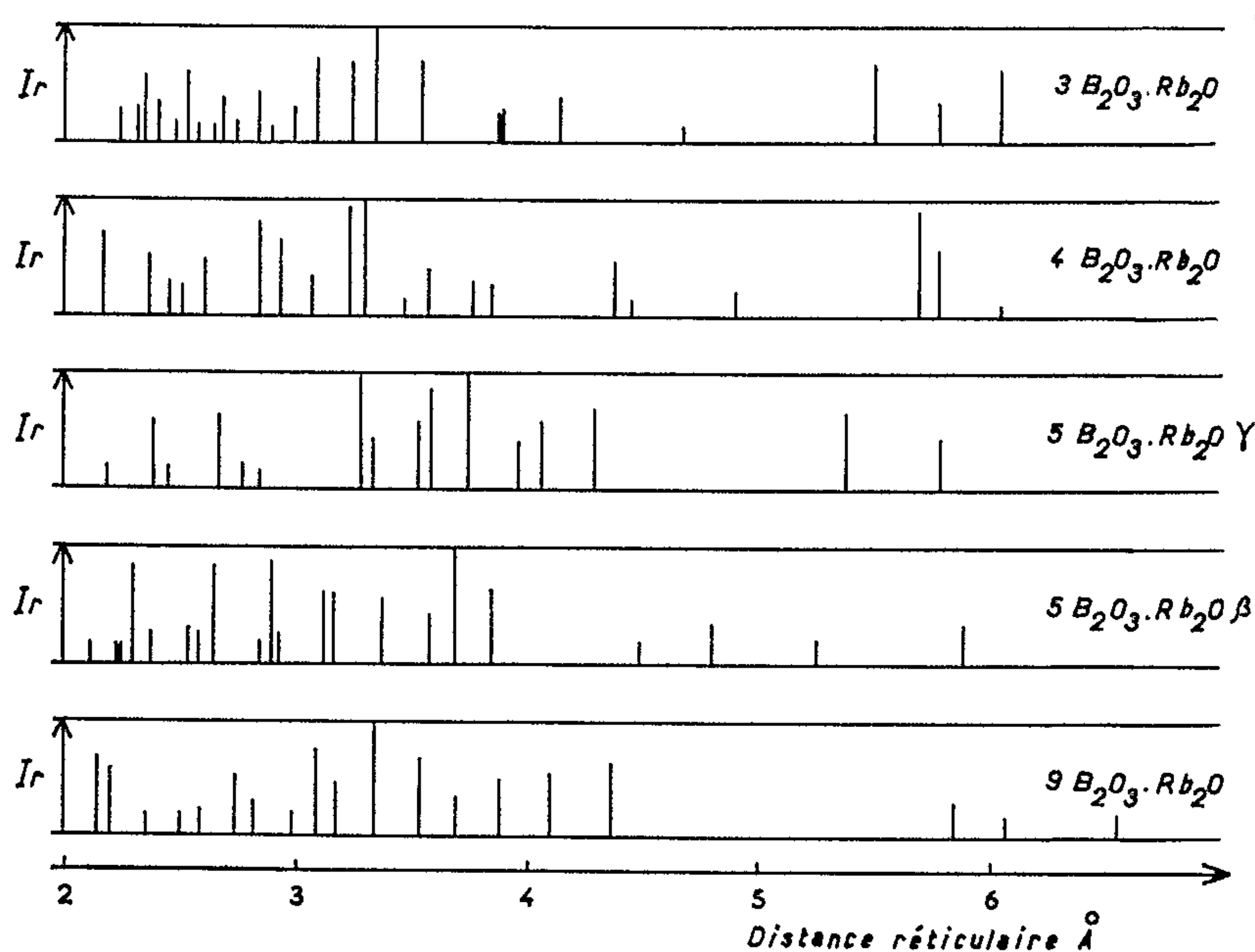


Fig. 2.

Le *diborate* a une fusion congruente (725°). Il se présente en petites aiguilles enchevêtrées, colorées en jaune clair à chaud, mais incolores à froid. Tolédano (2) l'a obtenu par déshydratation du diborate déposé en solution et a montré que ce corps est triclinique comme le diborate anhydre de potassium (5).

Le *triborate* possède aussi une fusion congruente (750°). Il apparaît en cristaux fins et grenus et n'a pas encore été signalé. L'examen radiocristallographique a fourni les raies du diagramme de poudre représenté sur la figure 2.

Le *tétraborate* est nouveau aussi. Il cristallise difficilement; en son absence on observe une eutexie métastable à 700° (*voir* partie agrandie de la figure 1). Quand il se forme, il apparaît en cristaux polyédriques de quelques millimètres, qui se décomposent, avant de fondre, très près de la limite de congruence.

Le *pentaborate* présente trois variétés polymorphiques. Le produit obtenu par déshydratation du sel hydraté : $5B_2O_3 . Rb_2O . 8\ H_2O$ est amorphe tant qu'il n'a pas été chauffé au-dessus de 370°. L'analyse thermique diffé-

rentielle révèle une brusque cristallisation à 380°. Le cristal qui s'est formé (variété γ) se modifie très lentement vers 500° et rapidement à 600°. La variété β ainsi obtenue n'est plus susceptible de revenir à l'état précédent (γ). Celui-ci semble être métastable à toutes les températures. L'analyse thermique différentielle montre ensuite une transformation à 663° qui relève de l'énantiotropie. Cette transformation se manifeste nettement sur le diagramme de la figure 1 par une forte brisure du liquidus. La figure 2 donne les résultats de l'examen radiocristallographique pour les deux variétés γ et β. Des essais de trempe brutale portant sur la variété α (stable au dessus de 663°) n'ont pas réussi à maintenir cet édifice cristallin à la température ordinaire.

Krogh-Moe (3) a décrit un pentaborate de rubidium orthorhombique qui est la variété β signalée ici. Ce corps est isomorphe de la variété β du pentaborate de potassium. On peut noter le comportement similaire des pentaborates de rubidium et de potassium qui fournissent tous deux trois variétés polymorphiques dont une est métastable (6).

L'*ennéaborate* de rubidium est nouveau. Il n'est stable qu'en dessous de 572° et se décompose à cette température. L'étude calorimétrique de l'invariant péritectique établit nettement sa composition (*fig.* 1). Comparé aux sels correspondants de potassium (2) et de césium (deux variétés) (4), il ne semble pas montrer de grandes analogies dans la structure cristalline.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) ROLLET et ANDRÈS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 49, 1931, p. 847.
(2) TOLÉDANO, *Revue Chim. minér.*, 1, 1964, p. 394.
(3) KROGH-MOE, *Arkiv f. Kemi*, 14, 1959, p. 439.
(4) KOCHER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4061.
(5) KROGH MOE, *Acta crystallographica*, 14, 1961, p. 68.
(6) ROLLET, *Comptes rendus*, 212, 1936, p. 1863.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels, Sorbonne, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la différenciation des éléments alcalins vrais par leurs fluorures doubles de manganèse II.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le fluorure de manganèse II donne, par réaction entre sels cristallisés vers 700°, avec le fluorure de potassium, trois composés mixtes : $KMnF_3$, K_2MnF_4 et $K_3Mn_2F_7$. Les deux premiers se retrouvent pour le rubidium et aussi pour le césium. Le dernier est particulier au potassium; mais le rubidium peut y remplacer partiellement le potassium. Au total, sept fluorures mixtes sont préparés, étudiés, et comparés, l'un (Cs_2MnF_4) est dimorphe; trois seulement avaient été signalés auparavant. On établit les domaines d'homogénéité de ces diverses phases.

Il est commun de rapprocher étroitement les éléments K, Rb et Cs, tout en les opposant à Na et Li surtout qui se place nettement à part. L'analogie n'est satisfaisante, cependant, que pour Rb et Cs; de plus, Cs a souvent un comportement particulier. La comparaison des éléments alcalins — dont la chimie est sans doute la mieux connue et la plus simple — bute contre des difficultés et même des incohérences parfois quand on cherche à mettre les faits en regard des théories. Les sels doubles ou mixtes, plus que les sels simples, sont à même d'apporter des données utiles pour mettre à l'épreuve les théories des liaisons interatomiques. On n'y recourt que rarement. Il y a là cependant un domaine riche en possibilités. Un travail d'ensemble nous a fourni sur ce sujet des résultats nouveaux et intéressants.

Notre travail concerne les réactions entre sels cristallisés anhydres. On met en jeu, au départ, le fluorure de manganèse II et le fluorure de potassium, rubidium ou césium. La température ne dépasse pas 800°. Il se développe sur deux parties : recherche et caractérisation des fluorures mixtes formés par l'union des deux fluorures simples, substitution d'un élément alcalin par un autre dans ces fluorures mixtes.

Voici les principales conclusions :

1° Les éléments K, Rb ou Cs (M) donnent deux fluorures mixtes, dans nos conditions opératoires : $MMnF_3$ (I) et M_2MnF_4 (II); ce dernier est nouveau.

$KMnF_3$ et $RbMnF_3$ sont cubiques, type perovskite, $a = 4{,}19$ et $4{,}25$ Å respectivement. $CsMnF_3$, au contraire, est hexagonal : $a = 6{,}22$, $c = 15{,}09$ Å, 6 molécules par maille.

K_2MnF_4 et Rb_2MnF_4 sont quadratiques, $a = 4{,}19$ et $c = 13{,}20$ Å, $a = 4{,}25$ et $c = 13{,}92$ Å, 2 molécules par maille.

Cs_2MnF_4 est dimorphe. La variété haute température, quadratique, n'est obtenue que dans des conditions particulières : $a = 4{,}31$ et $c = 14{,}63$ Å.

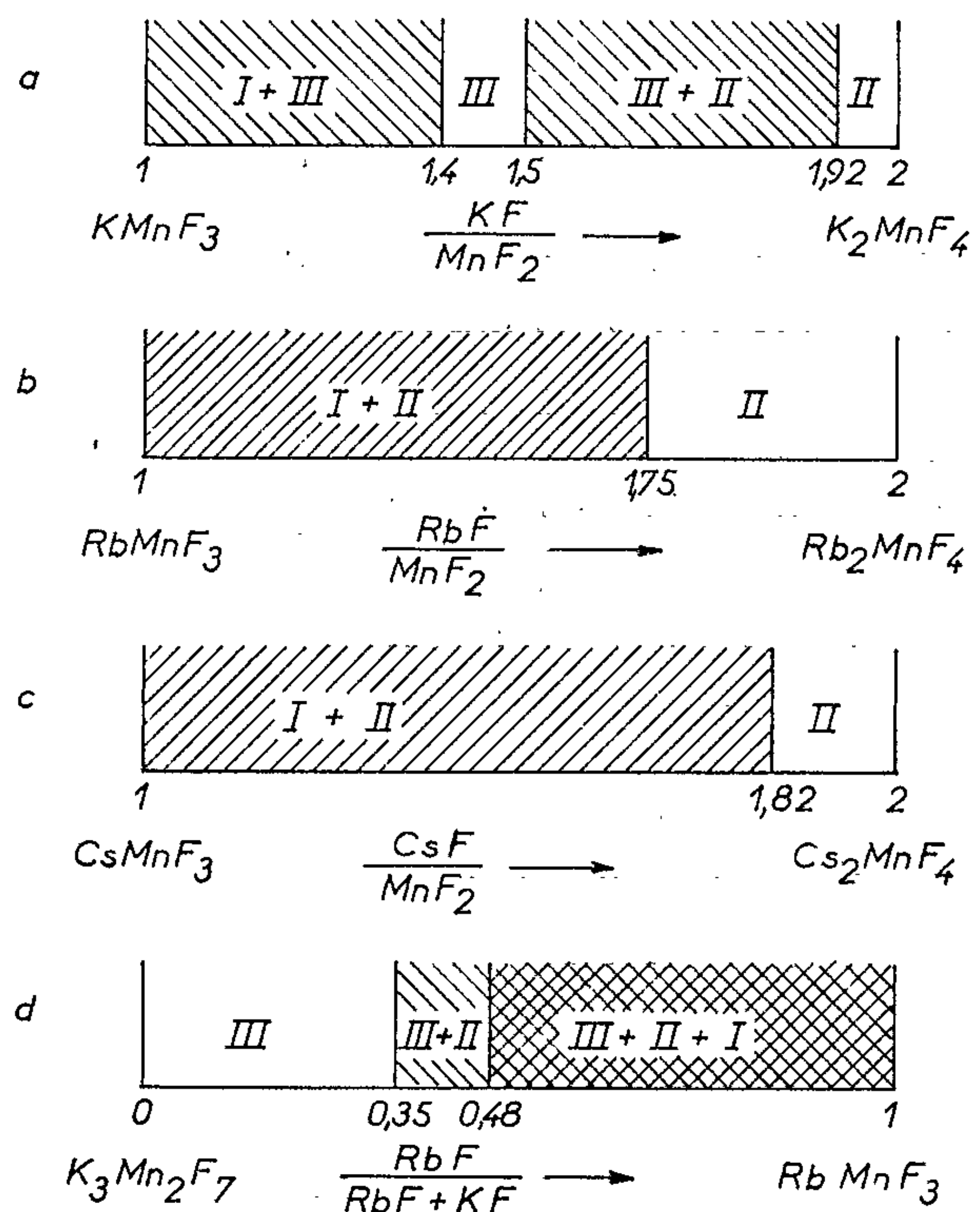
2° $KMnF_3$ et $RbMnF_3$ sont miscibles en toutes proportions, comme solutions solides, à 700°, avec un léger écart, positif, à la loi de Végard.

Il n'en est pas de même pour $KMnF_3$ et $CsMnF_3$, d'une part, $RbMnF_3$ et $CsMnF_3$, d'autre part. La lacune de miscibilité s'étend, dans les deux cas, jusqu'à $CsMnF_3$.

K_2MnF_4 et Rb_2MnF_4 sont miscibles en toutes proportions; le paramètre a des cristaux mixtes obtenus suit bien la loi de Végard; c s'en écarte légèrement, avec anomalie positive.

Rb_2MnF_4 et Cs_2MnF_4 donnent un domaine biphasé, compris entre deux domaines monophasés. Il en est de même pour K_2MnF_4 et Cs_2MnF_4.

3° Un composé nouveau, d'un type peu commun (III) est mis en évidence, pour l'élément K seulement : $K_3Mn_2F_7$, quadratique, $a = 4{,}19$, $c = 21{,}66$ Å, densité 3,142, 2 molécules par maille.



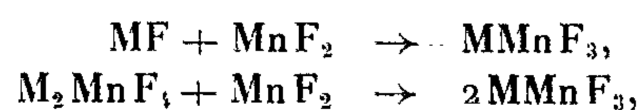
On l'obtient de diverses manières, par exemple en maintenant à 700° pendant 16 h un mélange équimoléculaire des deux fluorures $KMnF_3$ et K_2MnF_4. Le spectre Debye-Scherrer le manifeste dès l'addition du second sel au premier; un domaine homogène, étroit, lui correspond. Le système formé par les deux sels générateurs comporte quatre domaines de phases solides : deux monophasés et deux biphasés (*fig. a*).

Le fluorure mixte $K_3Mn_2F_7$ distingue donc l'élément K (*fig. a*, *b* et *c*). Pour Rb et pour Cs, le système des deux fluorures mixtes I et II ne donne que deux domaines de phases (*fig. b* et *c*). Cependant, K peut être remplacé progressivement dans $K_3Mn_2F_7$ par Rb; le système $K_3Mn_2F_7$-$RbMnF_3$ comporte ainsi trois domaines, respectivement monophasé, biphasé, et triphasé (*fig. d*).

4° Les trois types de fluorures mixtes rencontrés ici se différencient quant à la facilité de leur formation et à leur stabilité dans diverses conditions, avec nuance suivant l'élément alcalin :

Voici tout d'abord les réactions identifiées pour leur formation :

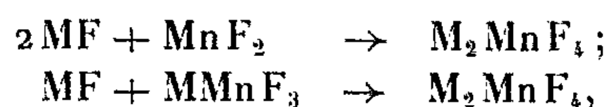
— $MMnF_3$:



$$MF + MnF_2 \rightarrow MMnF_3,$$
$$M_2MnF_4 + MnF_2 \rightarrow 2\,MMnF_3,$$

la seconde réaction intervient peu pour K et pour Rb;

— M_2MnF_4 :



$$2\,MF + MnF_2 \rightarrow M_2MnF_4;$$
$$MF + MMnF_3 \rightarrow M_2MnF_4,$$

— $K_3Mn_2F_7$:



$$KMnF_3 + K_2MnF_4 \rightarrow K_3Mn_2F_7.$$

Le type $MMnF_3$ est toujours le plus facile à obtenir. Température et durée de chauffe nécessaires diminuent quand on passe de K à Rb et à Cs.

M_2MnF_4 apparaît toujours après $MMnF_3$, puis il disparaît, en formant le second si l'on prolonge la chauffe. Température et durée de chauffe ont une grande influence sur la nature du produit obtenu; en les choisissant convenablement, on peut éviter M_2MnF_4.

Voici deux réactions utiles pour les préparations, qui distinguent les composés :

M_2MnF_4 est dédoublé par l'eau, dès 20°, liquide ou vapeur, réaction totale, avec perte de 1 mole de fluorure alcalin :

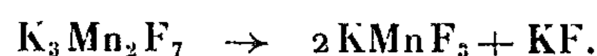


$$M_2MnF_4 \rightarrow MMnF_3 + MF,$$

réaction plus facile pour le composé du césium que pour celui du rubidium et surtout celui du potassium.

Il est aussi transformé en trifluorure mixte par action du gaz fluorhydrique vers 150°, mais, dans les mêmes conditions, le trifluorure commence à se dédoubler; une élévation de température est défavorable. D'où la possibilité de préparer l'un ou l'autre de ces deux fluorures mixtes, par union des fluorures simples, sous courant de gaz HF, à température convenable. Ainsi, on obtient M_2MnF_4 vers 800°, et $MMnF_3$ vers 700°.

Le fluorure mixte de type III, obtenu seulement pour K, est aussi dédoublé par l'eau, mais plus lentement que K_2MnF_4 :



$$K_3Mn_2F_7 \rightarrow 2\,KMnF_3 + KF.$$

Les types de composés ternaires ABC_3 et A_2BC_4 sont relativement communs. On les connait surtout pour des oxydes doubles : $BaSnO_3$ et Ba_2SnO_4 par exemple. Il n'en est pas de même pour le type $A_3B_2C_7$.

Ces résultats manifestent l'avantage des sels solides pour la connaissance des phénomènes réactionnels en Chimie minérale. Le milieu aqueux, seul utilisé jusqu'alors pour l'étude des fluorures doubles n'avait fourni que trois des huit composés décrits ici.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(Faculté des Sciences, Chaire de Chimie Minérale, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations des résistances électriques des oxydes de tungstène en fonction de la pression d'oxygène et de la température d'équilibre.* Note (*) de Mme **Christiane Choain-Maurin** et M. **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Au-dessus de 600°C, quatre oxydes de tungstène sont connus. Les oxydes α, β et γ présentent des variations appréciables de composition chimique (phase α : WO_3-$WO_{2,98}$; phase β : $WO_{2,90}$-$WO_{2,83}$; phase γ : $WO_{2,72}$-$WO_{2,66}$) tandis que la phase δ correspond sensiblement à la formule stœchiométrique WO_2 (1).

Les variations isothermes de la résistance électrique de pellicules d'oxydes de tungstène déposées sur un support réfractaire ont été étudiées en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre en utilisant le mode opératoire déjà exposé dans des Notes précédentes [(2) à (6)] : mesure des pressions d'oxygène par la méthode du fil d'oxyde de cobalt et contact entre l'oxyde polycristallin et le fil de platine assuré par l'intermédiaire d'une mince pellicule d'oxyde de fer.

Les résultats expérimentaux obtenus entre 600 et 900°C sont résumés par les figures 1 et 2.

La figure 1 représente les variations de la résistance électrique des oxydes α, β, γ et δ en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre à 830°C.

Plusieurs points sont à noter :

— Les quatre oxydes sont des semi-conducteurs de type *n* puisque leur résistance diminue avec la pression d'oxygène;

— La résistance de la phase α varie comme $p_{O_2}^{0,16}$ entre 700 et 900°C. Au-dessus de 900°C, les mesures sont perturbées par la sublimation du produit; au-dessous de 700°C, le frittage de la phase α devient très faible, la pellicule d'oxyde est très fragile et les mesures ne sont pas alors rigoureusement reproductibles, surtout dans les pressions d'oxygène élevées qui correspondent au produit stœchiométrique WO_3;

— Le passage de la phase α à la phase β se traduit par une sensible diminution de résistance. La différence entre les résistances des phases α et β est d'autant plus nette que la phase β se fritte très fortement même à 600°C. D'ailleurs, ce frittage important de l'oxyde ralentit considérablement la mise en équilibre de la pellicule compacte avec l'atmosphère gazeuse. Plusieurs jours sont nécessaires pour parvenir à une résistance constante. Comme le domaine de l'oxyde β est très étroit (à 830°C de

98 % H_2O à 91 % H_2O), l'étude de la variation de la résistance de cette phase à l'intérieur de son domaine de stabilité est longue et délicate. A 830°C nous avons noté une diminution de résistance de 10 % pour l'oxyde β entre les limites des domaines α et γ;

— Le frittage important de la phase β est également mis en évidence par le temps très long nécessaire pour transformer cette phase en oxyde α ou γ lorsque la pression d'oxygène varie.

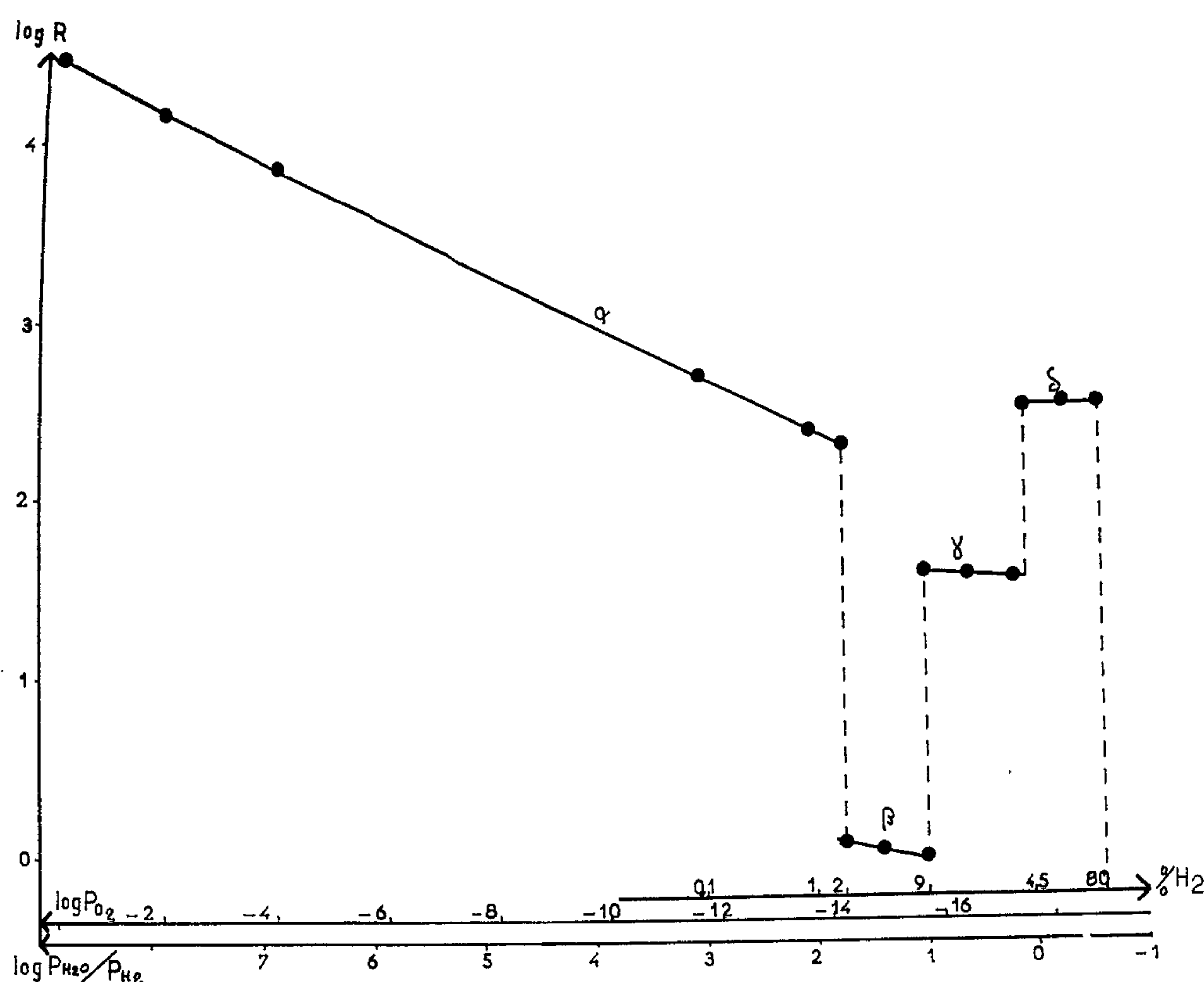


Fig. 1. — Variations de la résistance des oxydes de tungstène à 830°C en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre. (L'axe des pressions d'oxygène a été encadré par les deux axes $\log p_{H_2O}/p_{H_2}$ et % H_2.)

Autant le passage α → β est rapide en diminuant progressivement la pression d'oxygène, autant la transformation inverse β → α est longue quand la pression d'oxygène augmente. Plusieurs jours sont nécessaires à cette transformation quand les pressions d'oxygène sont assez voisines de la pression d'oxygène d'équilibre entre les deux phases.

Le même phénomène est observé pour le passage de la phase β à la phase γ. L'oxyde γ se forme facilement à partir de WO_3 réduit dans une pression d'oxygène correspondant au domaine de stabilité de γ (la phase β qui se forme transitoirement durant la réduction n'a pas le temps de se fritter). Au contraire, la réaction est beaucoup plus longue dans le cas

d'une réduction de WO_3 en deux temps dans deux pressions d'oxygène différentes, d'abord formation rapide de β, puis transformation très lente de β en γ.

— Les résistances des oxydes γ et δ diminuent avec la pression d'oxygène d'équilibre. Mais si la diminution de la résistance de γ est relativement importante (5 % à 830°C), celle de l'oxyde δ est faible (inférieure à 1 %

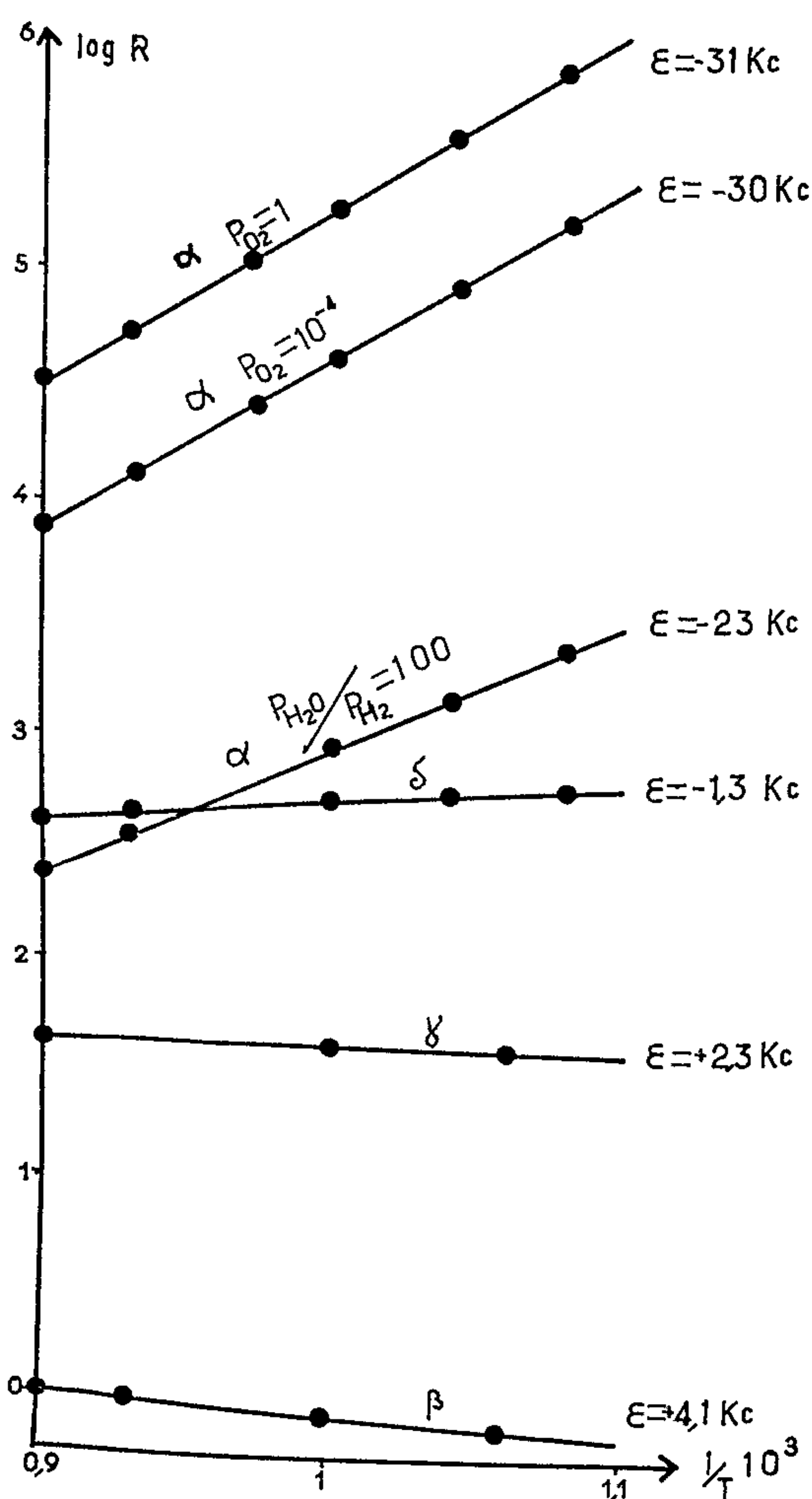


Fig. 2. — Variations de la résistance des oxydes de tungstène en fonction de la température (axes : log R — 1/T).

à 830°C), résultat en accord avec la composition quasi stœchiométrique de cet oxyde.

La figure 2 représente les variations de résistance des quatre oxydes en fonction de la température entre 600 et 900°C. Dans cet intervalle de température des droites sont obtenues dans le diagramme log R — 1/T. Les résistances varient comme $R_0\, e^{-(\varepsilon/RT)}$. Pour l'oxyde α, trois pressions d'oxygène ont été considérées : $p_{O_2} = 1$ at; $p_{O_2} = 10^{-4}$ at; et celles qui correspondent à $p_{H_2O}/p_{H_2} = 100$.

Le tableau suivant résume les résultats relatifs aux quatre oxydes :

	α.		β.	γ.	δ.
Variation avec p_{O_2}.	Type n (varie comme $p_{O_2}^{0,16}$)		Type n	Type n	Type n
Variation avec T : $R = R_0 e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}$.	$\varepsilon = -31$ kc, ($p_{O_2} = 1$)	$\varepsilon = -23$ kc $\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 100\right)$	$\varepsilon = 4,1$ kc	$\varepsilon = 2,3$ kc	$\varepsilon = -1,3$ kc
Valeurs relatives à 830°C.	R = 34 000 ω, ($p_{O_2} = 1$)	R = 170 ω ($p_{O_2} = 10^{-14,3}$)	R = 1 ω moyen	R = 30 ω moyen	R = 250 ω

Les résistances des oxydes α et δ diminuent quand la température augmente (ε < o) tandis que le phénomène opposé est observé pour les phases β et γ (ε > o) qui se comportent comme des métaux.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) F. Marion et Mme C. Choain, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3258.
([2]) Mlle N. Wallet et F. Marion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2668-2672.
([3]) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
([4]) A. Duquesnoy et F. Marion, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 77-79.
([5]) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4072.
([6]) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4550.

(*C. S. U., Amiens* et *I. D. N., Lille, place, Saint-Michel, Amiens, Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction par de l'hydrogène sec de* WO_3 *et de* MoO_3 *déposés sur un support de catalyseur*. Note (*) de Mme **Paule Sondag**, MM. **Do Quang Kim** et **Fernand Marion**, transmise par M. Georges Champetier.

Les oxydes WO_3 et MoO_3 finement divisés sont réduits par l'hydrogène sec au-dessus de 500°C à l'état métallique. L'oxyde tungstique pur conduit à des phases métalliques différentes suivant la température de réduction : W_β vers 500°C, mélange de W_β et de W_α entre 500 et 600°C, W_α pur au-dessus de 600°C. L'oxyde molybdique fournit dans les mêmes conditions le métal Mo_α.

La température de 500°C est approximativement la température la plus basse de réduction à l'état métallique. Au-dessous de 500°C la réduction par l'hydrogène est incomplète et les produits obtenus sont des oxydes.

Dans l'espoir d'augmenter la réactivité des oxydes de tungstène ou de molybdène et de réussir une réduction à l'état métallique à une température inférieure à 500°C, nous avons dispersé ces oxydes sur un support de catalyseur. Dans ces conditions nous avons observé que la réduction, loin d'être facilitée par la dispersion du produit, était au contraire freinée par le phénomène « d'induction de valence » bien connu en catalyse.

Afin d'analyser ce phénomène, nous avons systématiquement étudié entre 500 et 700°C la réduction par l'hydrogène sec de WO_3 et de MoO_3 déposés sur de l'alumine activée ou du kieselguhr.

Le produit ainsi obtenu est soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec jusqu'à réduction constante des oxydes. L'expérience montre qu'une durée de réaction d'une vingtaine d'heures est largement suffisante pour les températures de 500 à 700°C. Après réduction, les oxydes, toujours maintenus sous atmosphère d'hydrogène, sont retirés du four et analysés par une solution d'argentothiocyanate de potassium [1].

Les résultats de ces expériences sont représentés, en fonction de la teneur en oxyde déposé sur le support de catalyseur, par les figures 1 *a*, 1 *c* et 2.

Nous constatons que l'avancement de la réduction est très faible pour les oxydes déposés sur l'alumine activée ou le kieselguhr (à 600°C l'aire de l'alumine activée est de 300 m^2/g et celle du kieselguhr de 23 m^2/g) (*fig.* 1 *a*, 1 *c* et 2).

En revanche, la réduction complète à l'état métallique est observée pour une teneur en oxyde supérieure à 4 % lorsque le support choisi est de l'alumine α (alumine calcinée) (*fig.* 1 *b*).

Pour interpréter ce phénomène de réduction incomplète, deux hypothèses peuvent être retenues : formation d'une solution solide ou existence,

au contact de l'oxyde supporté, d'une atmosphère stable H_2-H_2O très riche en eau.

L'influence d'une éventuelle formation de solution solide entre l'oxyde à réduire et l'oxyde constituant le support (par exemple solution solide WO_3-Al_2O_3) n'explique pas le phénomène de réduction incomplète dans l'hydrogène sec comme le montrent les résultats représentés par la figure 1 *b*. Dans ce cas les produits soumis à l'action de l'hydrogène sec sont des préparations de WO_3 déposé sur de l'alumine calcinée ($Al_2O_3\alpha$)

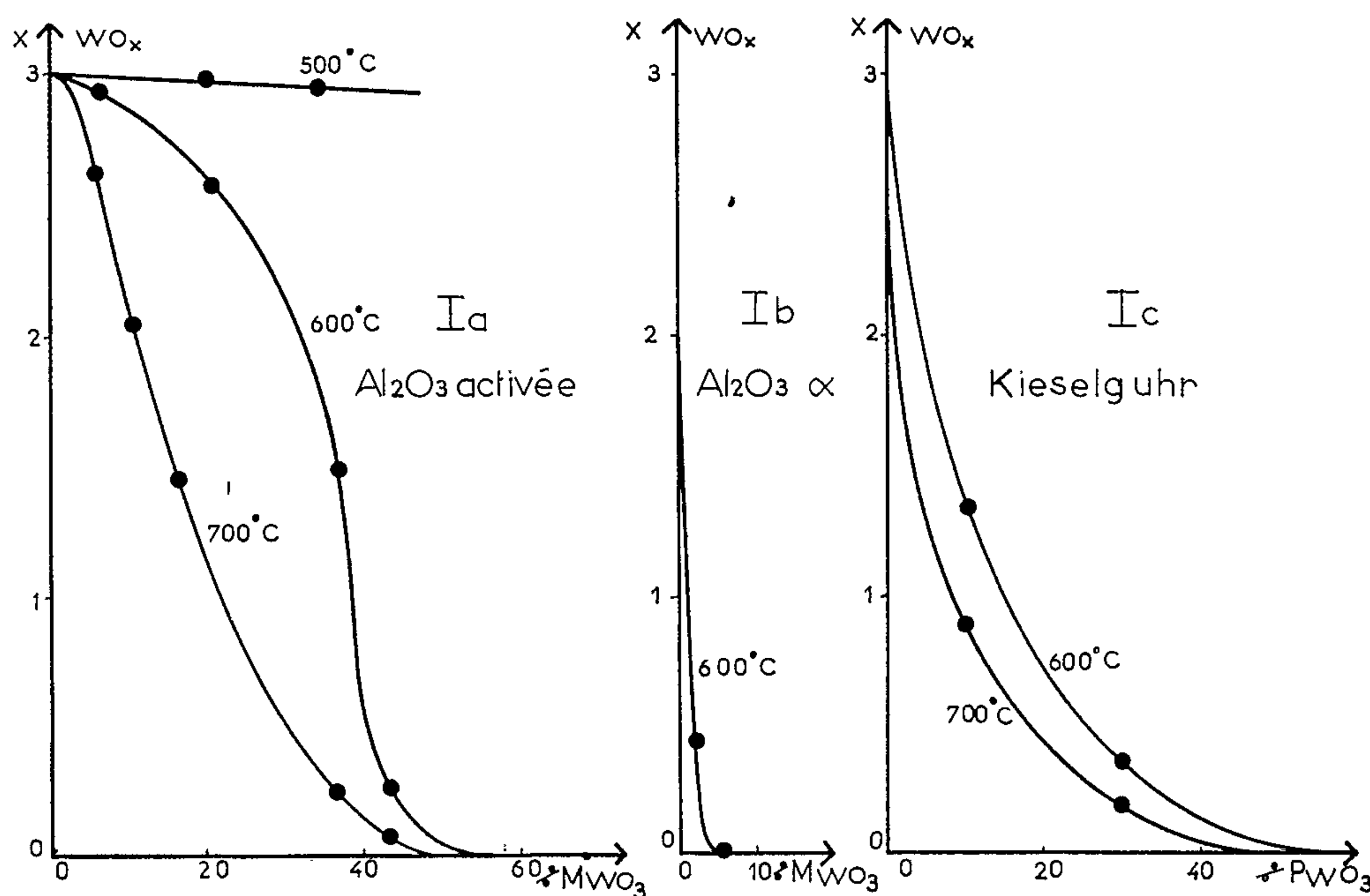


Fig. 1. — Réduction de WO_3 déposé sur différents supports en fonction de la dispersion (la composition globale de l'oxyde réduit est définie par WO_x).
a, alumine activée; *b*, alumine calcinée; *c*, kieselguhr.

dans lesquelles l'éventuelle solution solide WO_3-Al_2O_3 a été formée par traitement thermique préalable dans des tubes scellés à 900°C pendant 24 h.

De la même façon que le WO_3 déposé directement sur $Al_2O_3\alpha$ ces préparations sont réduites complètement à l'état métallique par H_2 sec, dès que la teneur en oxyde dépasse 4 %.

Par contre, l'hypothèse de la formation au contact de l'oxyde déposé d'une atmosphère gazeuse stable H_2-H_2O, très riche en eau permet d'expliquer les résultats expérimentaux.

Prenons le cas de WO_3 déposé sur Al_2O_3 activée. Au-dessus de 500°C quatre oxydes de tungstène peuvent être obtenus suivant la valeur du rapport $p(H_2O)/p(H_2)$ de l'atmosphère H_2-H_2O en équilibre avec l'oxyde : les phases $\alpha(WO_3$-$WO_{2,98})$, $\beta(WO_{2,90}$-$WO_{2,83})$, $\gamma(WO_{2,72}$-$WO_{2,66})$ et $\delta(WO_2)$ [2].

L'oxyde déposé sur le support de catalyseur possède alors un caractère hydrophile accusé et la vapeur d'eau produite par le début de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène sec est retenue par chimisorption à la surface

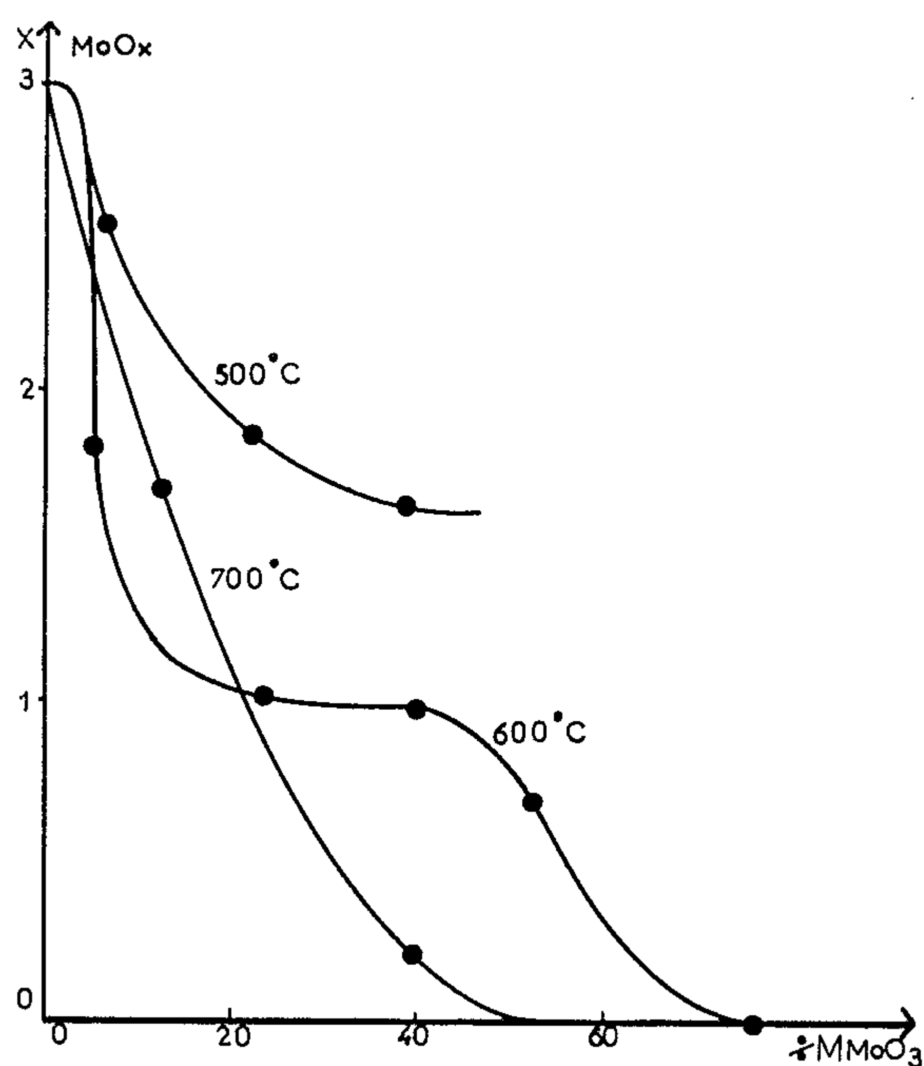


Fig. 2. — Réduction de MoO_3 déposé sur de l'alumine activée en fonction de la dispersion.

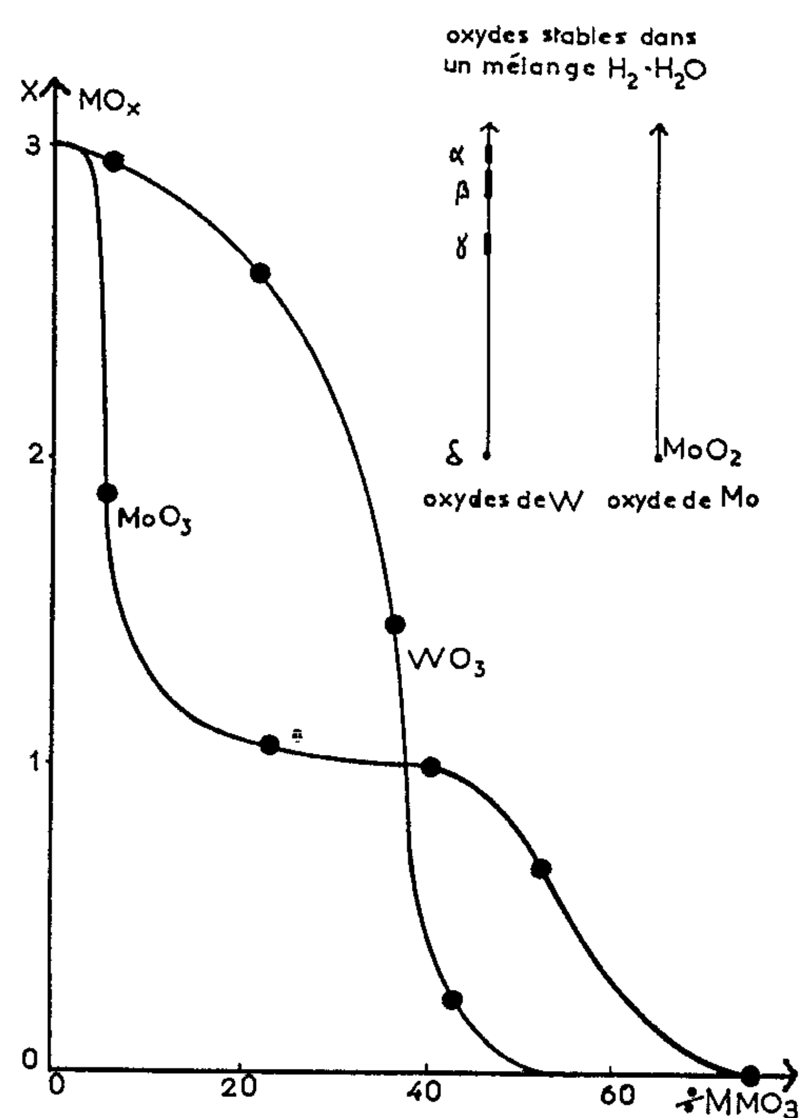


Fig. 3. — Comparaison des taux de réduction à 600°C des oxydes WO_3 et MoO_3 déposés sur de l'alumine activée.

de l'oxyde, en créant localement une atmosphère oxydoréductrice stable de rapport $p(H_2O)/p(H_2)$ élevé. Dès que l'oxyde est en équilibre avec cette atmosphère gazeuse la réduction s'arrête.

Cette hypothèse est de plus confirmée par une double constatation :

— La présence des oxydes β, γ et δ mise en évidence directement par examen aux rayons X des produits de réduction à 600°C de WO_3 déposé sur Al_2O_3 activée.

— La comparaison des courbes de l'avancement de la réduction à 600°C pour les deux oxydes WO_3 et MoO_3 déposés sur Al_2O_3 activée (*fig.* 3). Le taux de réduction est plus important pour MoO_3 que pour WO_3 lorsque la dispersion de l'oxyde est grande.

Cette différence de comportement s'explique facilement par la formation locale d'une atmosphère gazeuse H_2-H_2O à la surface de l'oxyde. Suivant la valeur du rapport $p(H_2O)/p(H_2)$, quatre oxydes de tungstène sont obtenus (les phases α, β, γ et δ) tandis qu'un seul oxyde de molybdène MoO_2 est stable dans ces conditions (les oxydes de Mo, Mo_9O_{26} et Mo_4O_{11} ne peuvent pratiquement pas être obtenus dans une atmosphère H_2-H_2O) [(3), (4)].

Les oxydes de tungstène α, β et γ étant plus riches en oxygène que $WO_2(\delta)$ ou MoO_2, il est normal que le taux d'avancement de la réduction par l'hydrogène de ces oxydes déposés sur un support donné soit plus faible pour WO_3 que pour MoO_3.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) Mme Choain et F. Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 212.
(2) Mme Choain et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3258.
(3) Kihlborg, *Acta chem. Scand.*, 13, 1959, p. 954.
(4) Hegedus, Sasvaris et Neugebauer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 293, 1957, p. 56.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
18, *place Saint-Michel, Amiens*
et *Institut Industriel du Nord, Lille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes binaires métaphosphate de potassium-métaphosphate de calcium et métaphosphate de potassium-métaphosphate de magnésium.* Note (*) de MM. **René Andrieu** et **René Diament**, transmise par M. Jean Wyart.

Bien que l'existence d'un composé de formule $KMg(PO)_3$ ait été signalée dans la littérature [1], aucune étude d'ensemble des systèmes binaires métaphosphate de potassium-métaphosphate de magnésium et métaphosphate de potassium-métaphosphate de calcium ne semble avoir été faite. Les recherches dont la présente Note expose les résultats avaient pour but de déterminer les équilibres liquide-solide de ces systèmes ainsi que la composition et la nature des phases solides intermédiaires.

Nous avons effectué cette étude en utilisant l'analyse thermique différentielle par courbes d'échauffement; c'est une technique qui a déjà été utilisée pour résoudre des problèmes analogues [2].

Les divers mélanges de métaphosphates de potassium et de calcium (ou de magnésium) ont été obtenus à partir des orthophosphates monométalliques correspondants; ces derniers étaient, au préalable, finement broyés, mélangés en proportions adéquates, comprimés sous une pression de 3 kbars, chauffés 4 h à 650°C, puis refroidis lentement; la constitution physicochimique de tous ces mélanges a été contrôlée aux rayons X.

Les diagrammes des figures 1 et 2 sont caractérisés par les points singuliers suivants :

1° *Pour le système métaphosphate de potassium-métaphosphate de calcium :*

	Concentrations moléculaires.	Températures de fusion (°C).
Métaphosphate de potassium.	100 % KPO_3	811
Eutectique E_1	85 % KPO_3 — 15 % $Ca(PO_3)_2$	702
Composé défini (I)	50 % KPO_3 — 50 % $Ca(PO_3)_2$	850
Eutectique E_2	32,5 % KPO_3 — 67,5 % $Ca(PO_3)_2$	834
Métaphosphate de calcium	100 % $Ca(PO_3)_2$	976

Le diagramme (*fig.* 1) ainsi que les clichés de rayons X ont mis en évidence un composé défini (I), de formule $KCa(PO_3)_3$.

2° *Pour le système métaphosphate de potassium-métaphosphate de magnésium :*

	Concentrations moléculaires.	Températures de fusion (°C).
Métaphosphate de potassium	100 % KPO_3	811
Eutectique E_1	90 % KPO_3 — 10 % $Mg(PO_3)_2$	718
Péritectique P	82,5 % KPO_3 — 17,5 % $Mg(PO_3)_2$	763
Composé défini (II)	50 % KPO_3 — 50 % $Mg(PO_3)_2$	903
Eutectique E_2	35 % KPO_3 — 65 % $Mg(PO_3)_2$	893
Métaphosphate de magnésium	100 % $Mg(PO_3)_2$	1163

Comme précédemment, on observe l'existence d'un composé défini (II), de formule $KMg(PO_3)_3$. De plus, un palier correspondant à un point péritectique P se manifeste dans l'intervalle de concentrations 60-82,5 % de KPO_3; ce palier semble appartenir à un équilibre métastable; en effet, dans l'intervalle 60-86 % de KPO_3, on relève sur les diagrammes X des mélanges la présence, à côté des raies correspondant au métaphosphate de potassium KPO_3 et au composé défini (II) $KMg(PO_3)_3$, de quelques raies appartenant à une troisième phase qui n'a pu être identifiée.

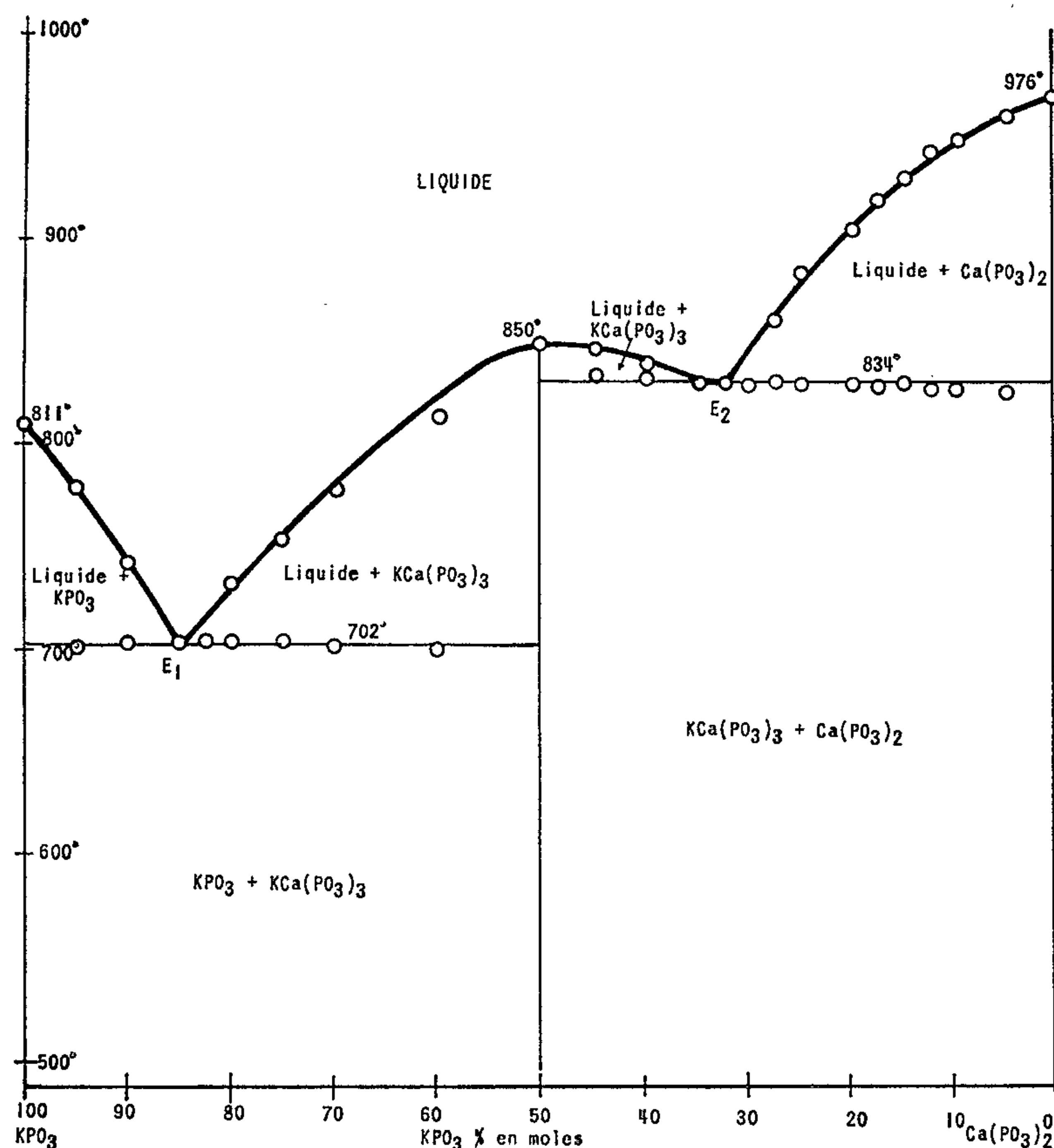


Fig. 1. — Le système binaire KPO_3-$Ca(PO_3)_2$.

Les composés définis (I) et (II) sont caractérisés par leurs diagrammes de rayons X (*fig.* 3). Leurs structures paraissent isomorphes et de basse symétrie. Voici les distances réticulaires avec les intensités correspondantes (chambre de focalisation de Guinier, rayonnement CuK_α) :

$KCa(PO_3)_3$: 5,95 Å f; 5,22 f; 3,92 tF; 3,26 F; 2,97 m; 2,87 F; 2,61 f; 2,58 ttf; 2,44 ttf; 2,39 ttf; 2,23 m; 2,19 f; 2,08 f; 1,97 f; 1,96 m; 1,88 tf; 1,85 tf; 1,70 m; 1,68 ttf; 1,67 tf; 1,64 ttf; 1,62 m; 1,57 ttf; 1,56 tf; 1,55 f; 1,53 tf; 1,48 ttf; 1,43 ttf; 1,42 f; 1,36 ttf.

$KMg(PO_3)_3$: 5,79 f; 4,96 tf; 3,75 tF; 3,16 F; 2,89 m; 2,77 F; 2,49 ttf; 2,47 tf; 2,33 ttf; 2,28 tf; 2,18 f; 2,12 f; 2,00 ttf; 1,98 tf; 1,92 tf; 1,87 f; 1,82 tf; 1,79 tf; 1,67 ttf; 1,64 ttf; 1,63 f; 1,60 ttf; 1,58 m; 1,53 f; 1,52 ttf; 1,47 f; 1,46 tf; 1,44 f; 1,43 ttf; 1,38 tf.

La structure de l'anion de ces métaphosphates a été précisée au moyen de la chromatographie sur papier. Du fait de leur faible solubilité dans l'eau, nous avons employé, pour leur mise en solution, la technique de Ohashi et Van Wazer ([3]); la chromatographie a été effectuée avec le

Fig. 2. — Le système binaire KPO_3-$Mg(PO_3)_2$.

solvant acide de Pfrengle ([4]). Chacun de ces composés (*fig. 4*) donne une tache unique correspondant au seul anion « trimétaphosphate ». Leur formule développée peut donc être représentée comme suit :

Il paraît intéressant de comparer ces résultats à ceux déjà publiés [([5]), ([6])], relatifs au système binaire $NaPO_3$-$Ca(PO_3)_2$; dans ce cas, on trouve également un composé défini qui n'est autre qu'un trimétaphosphate de formule $Na_4Ca(P_3O_9)_2$.

Nous avons déterminé la masse volumique de ces deux trimétaphosphates sur des produits pulvérulents à 22° :

$KCaP_3O_9$ .... 2,49 ([5]) g/cm³
$KMgP_3O_9$ .... 2,66 ([6]) »

Signalons enfin que les composés définis (I) et (II) peuvent être également obtenus à partir du mélange équimoléculaire des métaphosphates

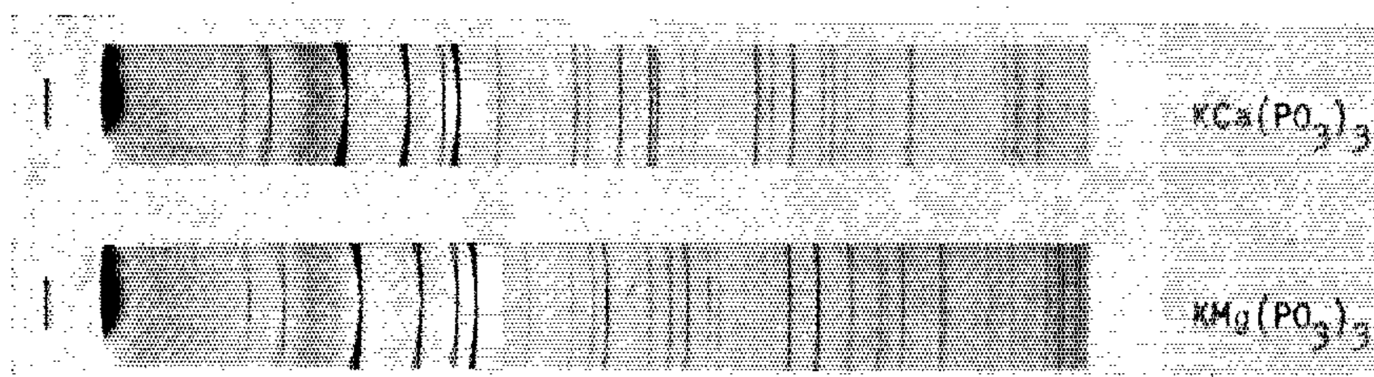


Fig. 3.

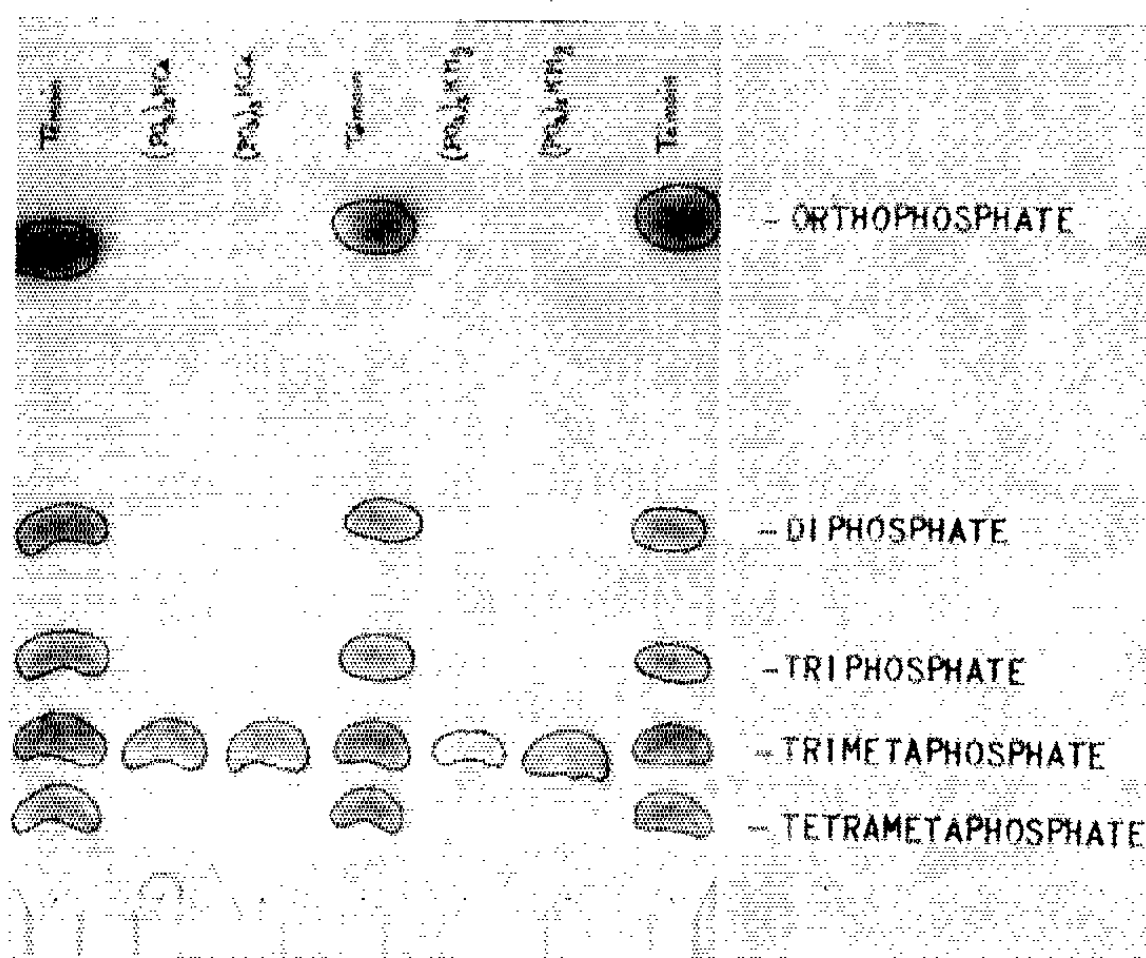


Fig. 4.

de potassium et de calcium (ou de magnésium) comprimés et chauffés ou par chauffage d'une solution d'acide phosphorique, de chlorure de potassium et d'oxyde (ou de chlorure) de calcium (ou de magnésium).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) L. Ouvrard, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 1729.
([2]) A.-P. Rollet et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2417.
([3]) S. Ohashi et J. R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 830.
([4]) O. Pfrengle, *Z. Anal. Chem.*, 158 (2), 1957, p. 81.
([5]) G. W. Morey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1952, p. 5783.
([6]) E. J. Griffith, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 962.

(*Centre de Recherches de la Société d'Études Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, S.E.C.P.I.A., 98 bis, boulevard Héloïse, Argenteuil, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage des aldéhydes* R—CHO, *dérivés de la dihydroisophorone, de la fenchone et de la menthone, aux aldéhydes éthyléniques* R—CH=CH—CHO. Note (*) de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acétals des aldéhydes triméthylés R—CHO, dérivés de la dihydroisophorone (1), de la fenchone (2) et de la menthone (3), ont été condensés sur l'oxyde de vinyle et d'éthyle. L'hydrolyse acide du composé triéthoxylé formé conduit ensuite aux aldéhydes éthyléniques R—CH=CH—CHO. Ces aldéhydes ont été étudiés ainsi que certains dérivés, en particulier la cétone R—CH=CH—CH=CH—CO—CH_3.

L'aldéhyde triméthyl-3.3.5 cyclohexylformique (I *a*), que nous avons obtenu à partir de la dihydroisophorone (1), conduit, par action de l'orthoformiate d'éthyle, à l'acétal (I *b*) avec un rendement de 67 % : $É_1$ 100-102°; n_D^{20} 1,4412; d_{20}^{20} 0,891; analyse : $C_{14}H_{28}O_2$, calculé %, C 73,63; H 12,36; trouvé %, C 73,56; H 11,90; infrarouge : on observe la disparition totale de la bande carbonyle et l'apparition de bandes éthoxy- à 1057 et 1123 cm^{-1}.

Nous avons ensuite condensé cet acétal sur l'oxyde d'éthyle et de vinyle, selon la réaction de Mueller-Cunradi et Pieroh (4) dont le mécanisme a été établi par Hoaglin et Hirsh (5). En opérant molécule à molécule, en présence d'éthérate de trifluorure de bore, nous avons utilisé l'éther de pétrole anhydre comme solvant et maintenu la température vers 40° pendant 40 mn environ après l'addition (la coloration de la solution doit atteindre la teinte acajou sans toutefois la dépasser). Après neutralisation et extractions à l'éther, le triéthoxyalcane est obtenu avec un rendement de 72 %. Ce composé (I *c*) d'odeur fruitée, a les constantes : $É_{0,1}$ 115-122°; n_D^{21} 1,4458; d_{21}^{21} 0,908; analyse : $C_{18}H_{36}O_3$, calculé %, C 71,95; H 12,08; trouvé %, C 71,99; H 12,01; infrarouge : larges bandes éthoxy- vers 1060, 1080 et 1115 cm^{-1}.

La décomposition de cet éther triéthoxylé a été effectuée par hydrolyse acide, selon la méthode d'Isler (6) confirmée par d'autres auteurs [(7), (8)], qui nous a donné de très bons résultats (rendements en aldéhydes éthyléniques, supérieurs dans tous les cas à 90 %).

Pendant 2 h, sous atmosphère d'azote, et sur hydroquinone, le triéthoxyalcane est chauffé au reflux de l'acide acétique à 75 % (solution tamponnée par CH_3COONa). Après neutralisation et extractions à l'éther, on distille en présence d'hydroquinone un liquide incolore, d'odeur fruitée, qui a les constantes suivantes : $É_7$ 98-101°; n_D^{21} 1,4838; d_{21}^{21} 0,937; analyse : $C_{12}H_{20}O$, calculé %, C 79,94; H 11,18; trouvé %, C 79,82; H 10,98; Rdt 91 %; infrarouge : une seule bande ν (C=O conjugué) à 1680 cm^{-1}, ν (C—H aldéhydique) à 2 725 cm^{-1}, ν (C=C) à 1635 cm^{-1}, ν (HC=CH *trans*) à 978 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max} 2 260 Å (éthanol), ε 12 350. Cet aldéhyde (I *d*) brunit à l'air avec le temps. Dinitro-2.4 phénylhydrazone (rouge carmin; orangée

après recristallisations dans l'éthanol) : F 188-189°; analyse : $C_{18}H_{24}O_4N_4$, calculé %, C 59,98; H 6,71; N 15,55; trouvé %, C 59,60; H 7,02; N 15,43; ultraviolet : λ_{max} 3 790 Å (chloroforme), ε 30 100.

Dans les têtes de distillation, le spectre dans l'infrarouge montre la présence d'un aldéhyde éthylénique non conjugué (10 % environ); dans les fractions de queues, on trouve des traces de produit benzénique.

Une technique de décomposition du triéthoxyalcane par pyrolyse [9] conduit non à l'aldéhyde (I *d*) mais à des aldéhydes (83 %) qui sont essentiellement aromatiques éthyléniques conjugués (selon les spectres dans l'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire).

CHO CHO CHO

I *a* II *a* III *a*

$$R{-}CHO \xrightarrow[HC(OC_2H_5)_3]{67\ \grave{a}\ 76\ \%} R{-}CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[C_2H_5{-}O{-}CH{=}CH_2\ (BF_3)]{70\text{-}72\ \%} R{-}\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

a *b* *c*

$$\xrightarrow[(CH_3COOH+CH_3COONa)]{\text{hydrolyse acide}} \left[R{-}CH{=}CH{-}CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right] \xrightarrow{91\text{-}94\ \%} R{-}CH{=}CH{-}CHO$$

d

$$\xrightarrow[\begin{matrix}CH_3{-}CO{-}CH_3\\(\text{KOH méthanolique})\end{matrix}]{49\ \%} R{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{||}}{C}{-}CH_3$$

e

L'étude parallèle a été effectuée à partir de l'aldéhyde fenchane-2 carbonique (II *a*) dérivé de la fenchone. Nous avons déjà décrit [2] l'acétal (II *b*) obtenu avec un rendement de 73 %.

Sur cet acétal, la condensation avec l'éther de vinyle et d'éthyle, faite dans les conditions indiquées plus haut, donne, avec le même rendement de 72 %, le triéthoxyalcane (II *c*), inodore, dont les constantes sont : $É_4$ 142-147°; $n_D^{23,5}$ 1,4592; d_{20}^{20} 0,945; rotation (mesurée comme les suivantes sous tube de 10 cm); $(\alpha)_{578}^{23}$ — 22°,22 [fenchone initiale : $(\alpha)_{578}^{22}$ + 60°,72]; analyse : $C_{19}H_{36}O_3$, calculé %, C 73,05; H 11,61; trouvé %, C 73,34; H 11,64; infrarouge : larges bandes éthoxy- vers 1060, 1085 et 1110 cm^{-1}.

L'hydrolyse acide de ce composé pendant 1 h 30 mn, par le procédé utilisé plus haut, conduit à l'aldéhyde éthylénique (II *d*) avec un rendement de 92 %. Le produit, d'odeur d'eucalyptus, a les constantes : $É_4$ 118-121°; $n_D^{24,5}$ 1,4980; d_{20}^{20} 0,979; analyse : $C_{13}H_{20}O$, calculé %, C 81,20; H 10,48; trouvé %, C 80,73; H 10,89; pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{578}^{23}$ + 26,°12 (benzène, c. 5 %), + 16°,16 (éthanol, c. 5 %); infrarouge : ν (C—H aldéhydique) à 2 725 cm^{-1}, ν (C=O) à 1685 cm^{-1}, ν (C=C) à 1630 cm^{-1}, de plus bande

intense à 1510 cm^{-1}, ν (HC=CH *trans*) à 982 cm^{-1} et une bande d'intensité moyenne à 828 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max} 2 330 Å (éthanol), ε 13 100; dinitro-2.4 phénylhydrazone (orangée) : F 182-183° (éthanol); analyse : $C_{19}H_{24}O_4N_4$, calculé %, C 61,27; H 6,48; N 15,05; trouvé %, C 60,92; H 6,80; N 14,95; ultraviolet : λ_{max} 3 800 Å (chloroforme), ε 33 500. Cet aldéhyde éthylénique conjugué, R—CH=CH—CHO, contrairement à l'aldéhyde saturé correspondant R—CHO, et à ce que l'on pouvait supposer, se conserve à température ambiante *sans subir d'autoxydation.* Nous avons pu l'obtenir sous forme cristallisée dans l'éther de pétrole ou le benzène, F 162-163°; ces cristaux blancs ont dans l'infrarouge, un spectre semblable à celui de la forme liquide précédente (faits tous deux en solution à 10 % dans le chloroforme), la bande à 828 cm^{-1} disparaît dans le spectre des cristaux.

Des expériences identiques ont été effectuées dans la série de la menthone. A partir de l'aldéhyde *p*-menthane-3 carbonique (III *a*), par l'intermédiaire de l'acétal (III *b*) déjà décrit [3] (Rdt 76 %), puis par le triéthoxyalcane (III *c*) correspondant (Rdt 70 %), liquide inodore : $É_{0,7}$ 131-136°; $n_D^{23,5}$ 1,4498; d_{21}^{21} 0,912; $(\alpha)_{578}^{25}$ —11°,70 [menthone initiale : $(\alpha)_{578}^{25,5}$ — 5°,89]; analyse : $C_{19}H_{38}O_3$, calculé %, C 72,56; H 12,18; trouvé %, C 72,27; H 11,75; infrarouge : bandes éthoxy- vers 1065, 1085 et 1120 cm^{-1}, nous avons abouti par une hydrolyse acide ne dépassant pas 20 mn, et avec un rendement de 94 %, à l'aldéhyde (III *d*), d'odeur de vernis, qui présente les constantes : $É_3$ 107-109°; $n_D^{21,5}$ 1,4779; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,921; $[\alpha]_{578}^{25}$ —34°,21 (benzène, c. 5 %), —35°,63 (éthanol, c. 5 %); analyse : $C_{13}H_{22}O$, calculé %, C 74,24; H 10,54; trouvé %, C 73,90; H 10,71; infrarouge : l'aldéhyde recherché a un ν (C—H aldéhydique) à 2 700 cm^{-1}, un ν (C=O conjugué) à 1690 cm^{-1}, ν (C=C) à 1640 et 973 cm^{-1} (HC=CH *trans*); dans les fractions de têtes (très réduites), on trouve de plus une certaine quantité d'aldéhyde non conjugué : ν (C=O) à 1725 cm^{-1}, ν (C=C) à 1630 et 978 cm^{-1}; ultraviolet : λ_{max} 2 290 Å (éthanol), ε : 11 600. La chromatographie en couche mince (éluant : 5 % d'acétate d'éthyle + 95 % de cyclohexane) confirme ces résultats : dans les premières fractions seulement, la forme R-CH-CH_2-CHO existe conjointement à l'autre, RH-CH=CH-CHO. Ce résultat est encore vérifié par la chromatographie en phase vapeur à 280° (silicone SE 30), qui montre 20 à 25 % d'impureté dans les têtes de distillation.

On constate qu'ici aussi l'aldéhyde éthylénique conjugué (III *d*) se conserve à température ambiante, contrairement à l'aldéhyde saturé (III *a*) [les aldéhydes (III *d*), comme (II *d*) sous forme liquide, sont incolores et ne jaunissent que légèrement à l'air avec le temps]. Dinitro-2.4 phénylhydrazone (rouge rouille) : F 147-148° (éthanol); analyse : $C_{19}H_{26}O_4N_4$, calculé %, C 60,94; H 7,00; N 14,96; trouvé %, C 60,81; H 7,52; N 14,71; ultraviolet : λ_{max} 3 750 Å (chloroforme), ε 33 600.

La condensation de cet aldéhyde éthylénique avec l'acétone a été effectuée, en présence de potasse méthanolique, selon la méthode que nous avons déjà utilisée ([10]) sur les aldéhydes saturés préparés précédemment. Cette condensation a été faite vers 55°, la coloration a varié très rapidement jusqu'à l'ocre foncé. La diénone (III *e*) a ainsi été obtenue avec un rendement de 49 %, c'est un liquide jaune visqueux, d'odeur douceâtre non florale. Il présente les constantes suivantes : $\acute{E}_{1}$ 117-120°; n_D^{23} 1,5096; $d_{21,5}^{21,5}$ 0,965; $[\alpha]_{578}^{23}$ −71°,74 (benzène, c. 3 %), −65°,24 (éthanol, c. 3 %). Le test à l'iodoforme caractérisant la fonction $-CO-CH_3$ est positif. Un début de cristallisation a été obtenu dans le benzène, les cristaux séparés fondent à température ambiante. Nous n'avons pu mettre en évidence par chromatographie en phase vapeur la présence possible des diastéréoisomères. Analyse : $C_{16}H_{26}O$, calculé %, C 81,99; H 11,18; trouvé %, C 81,80; H 11,46; infrarouge : ν (C=O) à 1695 et 1670 cm^{-1} (plus intense), ν (C=C conjugué) à 1640, 1630, 1595 et à 998 cm^{-1} (HC=CH *trans*); ultraviolet : λ_{max} 2 790 Å (éthanol), ε 32 500. Dinitro-2.4 phénylhydrazone (ocre rouge) : F 143-144° (éthanol); analyse : $C_{22}H_{30}O_4N_4$, calculé %, C 63,75; H 7,30; N 13,52; trouvé %, C 63,22; H 7,69; N 13,84; ultraviolet : λ_{max} 3 990 Å (chloroforme), ε 48 600.

En conclusion, nous avons préparé en trois étapes, dont les rendements sont satisfaisants, les aldéhydes R—CH=CH—CHO, non encore décrits, dérivés de la dihydroisophorone, de la fenchone et de la menthone.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2866.

(2) M. DE BOTTON et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 173.

(3) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4054.

(4) E. M. MUELLER-CUNRADI et K. PIEROH, U. S. Patent n° 2.165.962, 1939.

(5) R. I. HOAGLIN et D. H. HIRSH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3468.

(6) O. ISLER, H. LINDLAR, M. MONTAVON, R. RUEGG et P. ZELLER, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 249.

(7) F. WINTERNITZ et C. BALMOSSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 669.

(8) J.-J. BOUCHAUDON, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, juin 1962.

(9) B. M. MIKHAÏLOV et L. S. POVAROV, *Zhur. Obs. Khim.*, 29, 1959, p. 2079; *Chem. Abs.*, 54, 1960, p. 10851 *e*.

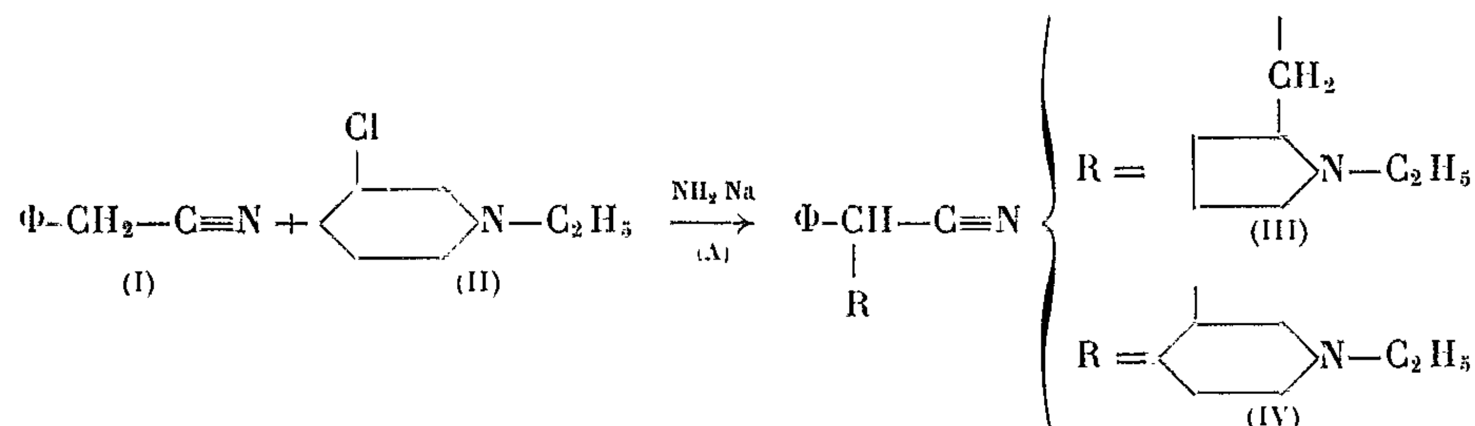
(10) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2186.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoylation du phénylacétonitrile par l'éthyl-1 chloro-3 pipéridine.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson** et **Michel Joannic**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

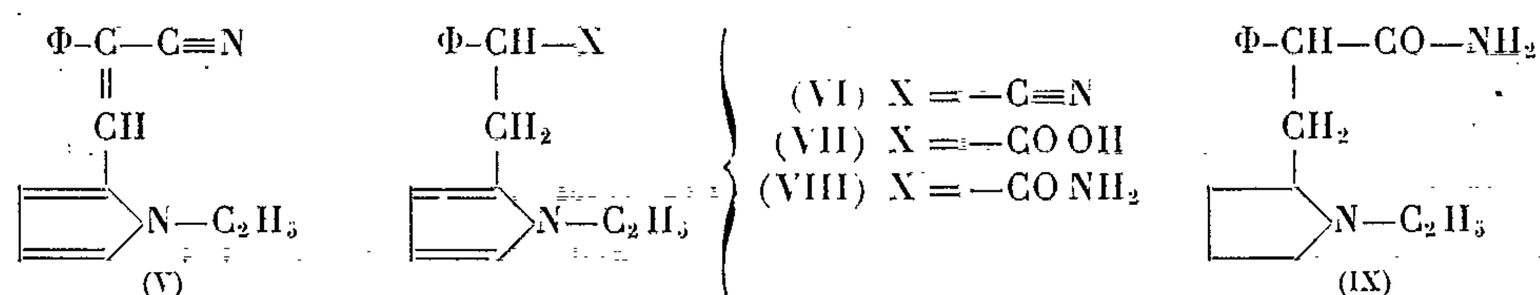
La condensation du dérivé sodé du phénylacétonitrile avec l'éthyl-1 chloro-3 pipéridine conduit à un mélange de phényl-2 (éthyl-1′ pyrrolidyl-2′)-3 propionitrile et de phényl (éthyl-1′ pipéridyl-3′) acétonitrile dont les structures sont prouvées.

Il est connu que l'action des réactifs nucléophiles sur les alcoyl-1 chloro-3 pipéridines s'accompagne d'une transposition et conduit soit aux dérivés alcoyl-1 pyrrolidyl-méthyl [(1), (2), (3)], soit à des mélanges de ces derniers et des dérivés pipéridyl-3 [(3), (4), (5)]. Dans le but d'obtenir des substances à action antitussive, nous avons étudié la condensation du dérivé sodé du phénylacétonitrile (I) (préparé par action de NH_2Na en milieu toluénique) et de l'éthyl-1 chloro-3 pipéridine (II) (réaction A). Le produit obtenu, huile $É_{0,01}$ 111-112° ($C_{15}H_{20}N_2$, calculé %, C 78,9; H 8,83; N 12,27; trouvé %, C 78,14; H 8,99; N 12,35), pouvant être constitué par un mélange des deux isomères (III) et (IV), nous avons réalisé la synthèse de ces deux substances à l'état pur.



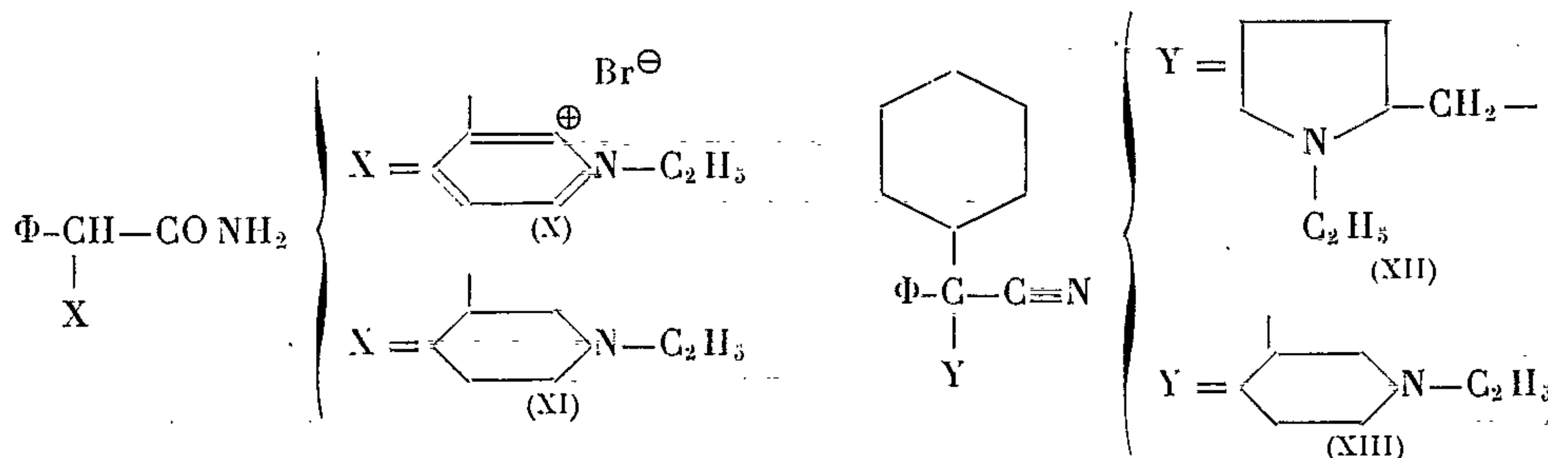
Le phényl-2 (éthyl-1′ pyrrolidyl-2′)-3 propionitrile (III) a été obtenu par les réactions suivantes : l'éthyl-1 pyrrolaldéhyde, $É_6$ 59° (C_7H_9NO, calculé %, C 68,27; H 7,37; N 11,37; trouvé %, C 68,6; H 7,42; N 11,18; phénylhydrazone F 75°) obtenu par alcoylation du pyrrol-2 aldéhyde par le sulfate d'éthyle, condensé avec le phénylacétonitrile en présence de NaOH conduit (Rdt 91 %) au phényl-2 (éthyl-1′ pyrryl-2′)-3 acrylonitrile (V), F 86° (cyclohexane) ($C_{15}H_{14}N_2$, calculé %, C 81,05; H 6,35; N 12,60; trouvé %, C 81,18; H 6,12; N 12,74). En présence de charbon palladié à 5 % (solvant : acétate d'éthyle), (V) fixe rapidement 1,3 mol d'hydrogène; après élimination de sous-produits basiques, on obtient le nitrile (VI) $É_{0,4}$ 135-137° ($C_{15}H_{16}N_2$, calculé %, C 80,32; H 7,19; N 12,49; trouvé %, C 80,35; H 7,16; N 12,49), dont la saponification (KOH alcoolique) donne l'acide (VII), F 86° (cyclohexane) ($C_{15}H_{17}NO_2$, calculé %, C 74,05; H 7,04; N 5,76; trouvé %, C 73,83; H 6,94; N 5,75). L'action du chlorure de thionyle sur cet acide ne permet pas d'en préparer le chlorure,

la réaction étant accompagnée d'une forte décomposition. Par contre, le chloroformiate d'éthyle, en présence de triéthylamine, en milieu chloroformique, donne un anhydride mixte, lequel, par action de NH_3, conduit à l'amide (VIII), F 82° (oxyde d'isopropyle) ($C_{15}H_{18}N_2O$, calculé %, C 74,35; H 7,49; N 11,56; trouvé %, C 74,70; H 7,57; N 11,64), dont l'hydrogénation (acide acétique, platine d'Adam) fournit comme produit



principal un amide (IX), F 114° (oxyde d'isopropyle) ($C_{15}H_{22}N_2O$, calculé %, C 73,13; H 9,0; N 11,37; trouvé %, C 72,81; H 8,89; N 11,28) qui, par déshydratation au moyen du *p*-toluène sulfochlorure en milieu pyridinique conduit au nitrile (III) $É_{0,05}$ 108-109° (Rdt 79 %) trouvé %, C 78,84; H 9,10; N 12,05).

L'éthyl-1' pipéridyl-3' phénylacétonitrile (IV) a été obtenu par les réactions suivantes :



L'α-phényl α-(pyridyl-3) acétamide ([6]) est quaternisé par le bromure d'éthyle dans le diméthylsufoxyde : le sel de pyridinium (X), F 162° (isopropanol) ($C_{15}H_{17}BrN_2O$, calculé %, C 56,08; H 5,33; N 8,72; Br 24,87; trouvé %, C 55,47; H 5,42; N 8,43; Br 24,32), hydrogéné en milieu alcoolique par le nickel Raney (pression : 70 kg; température : 60°) conduit à l'amide (XI) dont deux stéréoisomères ont pu être séparés par cristallisation fractionnée (benzène) : le premier (XI *a*) F 150-151° ($C_{15}H_{22}N_2O$, calculé %, C 73,13; H 9,0; N 11,37; trouvé %, C 73,5; H 9,2; N 11,3) est prépondérant, le second (XI *b*), F 182° (trouvé %, C 73,24; H 8,95; N 11,56) ne se forme qu'en petite quantité. L'hydrogénation de (VIII) en milieu acétique par le platine d'Adam fournit exclusivement (XI *a*) dont la déshydratation (pyridine + *p*-toluène sulfochlorure) conduit à un nitrile (IV) $É_{0,07}$ 116-117° (trouvé %, C 78,93; H 9,01; N 12,23).

Le produit obtenu selon (A), hydrolysé par l'acide sulfurique à 75 % donne un mélange d'amides d'où il a été possible d'isoler par recristallisations fractionnées (benzène), les amides (XI *a*) et (XI *b*), les eaux-mères concentrées, laissent un résidu d'où par recristallisations dans

l'éther isopropylique, on a isolé l'amide (IX). Ces résultats montrent que la réaction (A) conduit à un mélange des nitriles (III) et (IV), ce qui est confirmé par l'examen des spectres infrarouges des différents produits.

Le nitrile (III), alcoylé en milieu toluénique par le bromure de cyclohexyle et NH_2K fournit le phényl-2 cyclohexyl-2 (éthyl-1′ pyrrolidyl-2′)-3 propionitrile (XII) $É_{0,07}$ 158-160° ($C_{21}H_{30}N_2$, calculé %, C 81,23; H 9,74; N 9,02; trouvé %, C 80,90; H 9,86; N 9,15); de même, l'alcoylation de (IV) provenant de (XI *a*) conduit au phényl-2 cyclohexyl-2 (éthyl-1′ pipéridyl-3′) acétonitrile (XIII) $É_{0,04}$ 145-150° (trouvé %, C 80,80; H 9,54; N 8,95). Les sels des nitriles (XII) et (XIII) ont des propriétés antitussives mises en évidence sur le Chat (excitation électrique du nerf laryngé) et sur le Cobaye (excitation mécanique de la trachée) : le nitrile (XII) est moitié moins actif que la codéine sur le premier test, et inactif sur le second; le nitrile (XIII) est moitié moins actif que la codéine sur le premier test, et aussi actif sur le second.

Le produit d'alcoylation par le bromure de cyclohexyle du mélange de nitriles obtenu selon (A) présente des propriétés antitussives comparables à celles du nitrile (XIII).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) Reitsema, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1947, p. 2041.
(2) Biel, Hoya et Ceiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2527.
(3) Paul et Tchelitcheff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 736.
(4) Biel et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2250.
(5) Brain, Doyle et Mehta, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 633.
(6) K. Scholz et L. Panizzon, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1605.

(159, *avenue du Roule, Neuilly, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrochimiques, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes disubstitués.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Maurice Le Demezet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, en milieu sulfurique et sur cathode de mercure, des nitrobenzènes disubstitués, conduit aux résultats attendus. Ainsi, lorsque la position ortho ou para du groupement $-NO_2$ est occupée par un substituant non oxygéné ou non azoté, la réduction s'effectue à 4 ou 6 électrons, selon le potentiel et la température; si la position para est libre, la transposition de l'hydroxylamine en para-aminophénol est possible.

1. *Réduction des nitrobenzènes disubstitués en hydroxylamines.* — Le potentiel indiqué est mesuré par rapport à l'électrode de référence au calomel (E—C—S—). Pour les hydroxylamines très facilement transposables, il est nécessaire d'opérer en milieu sulfurique dilué et à une température inférieure à 10°C.

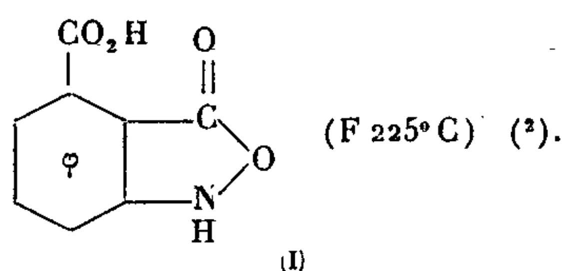
Le tableau I résume les résultats obtenus (les composés marqués d'un astérisque étaient inconnus jusqu'à ce jour).

Tableau I.

(Le groupement $-NO_2$ est toujours en position 1; les positions des autres substituants sont indiqués par des chiffres appropriés).

	Substituant.	Conditions expérimentales. Solvant.	E(E—C—S) (mV).	t (°C).	Caractérisation de l'hydroxylamine.
1.....	CH_3-2, Cl-3	H_2SO_4 N	—300	15	Sulfate (se décompose sans fondre)*
2.....	di-CH_3, 2.3	H_2SO_4 N/4 à 10 % d'éthanol	—400	10	Picrate (F 228°C)*
3.....	di-CH_3, 2.6	H_2SO_4 N/4 à 10 % d'éthanol	—450	10	Picrate (F 238°C)*
4.....	di-CH_3, 2.5	H_2SO_4 N/4 à 10 % d'éthanol	—350	10	Isobenzaldoxime (F 138°C) (1)
5.....	CH_3-2, CO_2H-4	H_2SO_4 N/2 à 50 % d'éthanol	—250	20	État libre (se décompose sans fondre vers 250° C)*
6.....	CO_2H-2, CH_3-4	H_2SO_4 N à 20 % d'éthanol	—350	20	État libre [F 190°C (*d*)]*
7.....	CO_2H-3, Cl-4	H_2SO_4 N à 10 % d'éthanol	—250	25	Isobenzaldoxime (F 153°C)*
8.....	OH-3, CO_2H-4	H_2SO_4 N/2	—400	25	Isobenzaldoxime (F 226°C)*
9.....	di-CO_2H, 3.4	H_2SO_4 N à 30 % d'éthanol	—500	20	*Voir* note (**)

(**) L'hydroxylamine du composé 9 se cyclise dans le bain même, conduisant à une isoxazolone du type



2. *Réduction des nitrobenzènes disubstitués en amines.*

TABLEAU II.

	Substituant.	Conditions expérimentales. Solvant.	E(E—C—S) (mV).	t (°C).	Caractérisation de l'amine.
1.....	CH_3-2, Cl-3	H_2SO_4 N à 30 % d'éthanol	—950	20	Dérivé benzoylé (F 173°C) [3] Picrate [F 155°C (*d*)]*
2.....	di-CH_3, 2.3	H_2SO_4 N/4	—900	10	Dérivé benzoylé (F 180°C)* Picrate (F 190°C)*
3.....	di-CH_3, 2.6	H_2SO_4 N/4 à 10 % d'éthanol	—950	10	Dérivé benzoylé (F 163°C)*
4.....	di-CH_3, 2.5	H_2SO_4 N/4 à 10 % d'éthanol	—900	10	Benzylidène (F 100°C) [4]
5.....	CH_3-2, CO_2H-4	H_2SO_4 N/2 à 30 % d'éthanol	—750	20	État libre (F 170°C) [5]
6.....	CO_2H-2, CH_3-4	H_2SO_4 N	—650	20	État libre (F 178°C) [6] N acétylée (F 188°C) [7]
7.....	CO_2H-3, Cl-4	H_2SO_4 N à 10 % d'éthanol	—950	25	État libre (F 186°C) [8] Benzylidène (F 170°C)*
8.....	OH-3, CO_2H-4	H_2SO_4 N	—900	25	État libre (F 220°C) [9]
9.....	di-CO_2H, 2.3	La formation de l'isoxazolone (I) ne permet pas une réduction plus poussée de ce composé			

3. *Réduction des nitrobenzènes disubstitués en aminophénols.* — Ainsi que nous l'avons indiqué dans une Note précédente [10], la transposition de Gattermann ne s'effectue que pour les composés dont la position para du groupement —NO_2 est libre.

TABLEAU III.

	Substituant.	Conditions expérimentales. Solvant.	E(E—C—S) (mV).	t (°C).	Caractérisation de l'aminophénol (***).
1.....	CH_3-2, Cl-3	H_2SO_4 50 % en poids et 10 % d'éthanol	—300	90	État libre (F 170°C) [11] Dérivé O-N-diacétylé (F 184°C) [12]
2.....	di-CH_3, 2.3	H_2SO_4 50 % en poids et 10 % d'éthanol	—200	94	Dérivé triacétylé (F 94°C)*
3.....	di-CH_3, 2.6	H_2SO_4 50 % en poids et 10 % d'éthanol	—400	90	État libre (F 181°C) [13] Dérivé O—N-dibenzoylé (F 178°C)
4.....	di-CH_3, 2.5	H_2SO_4 2N à 10 % d'éthanol	—300	90	État libre (F 252°C) [14] Dérivé O—N-diacétylé (F 175°C)* Dérivé O—N-dibenzoylé (F 233°C)*
9.....	di-CO_2H, 2.3	La vitesse de cyclisation l'emportant sur celle de transposition, il n'a pas été possible d'obtenir l'aminophénol correspondant			

(***) Dans ces aminophénols, le groupement —NH_2 est toujours en -1, le groupement —OH en -4.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

[1] BAMBERGER, *Ber.*, 57, 1924, p. 2087.
[2] GLEN-PFANNSTIEL, *J. Pr. Chem.*, 146, 1936, p. 129.

(3) NOELTING, *Ber.*, 37, 1904, p. 1019.
(4) SKITA, *Ber.*, 56, 1923, p. 2238.
(5) ANSCHÜTZ et SCHULTZ, *Ber.*, 58, 1925, p. 66.
(6) FINDEKEE, *Ber.*, 58, 1925, p. 3555.
(7) MILLER-GHLER, *Ber.*, 24, 1891, p. 1910.
(8) BAMBERGER et DE WERRA, *Ber.*, 35, 1902, p. 3719.
(9) SERDEL et BITTNER, *Ber.*, 34, 1901, p. 4352.
(10) LE GUYADER et LEROYER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3030.
(11) KEHRMANN-TICHWINSKI, *Ann. Chem.*, 303, 1898, p. 22.
(12) RAIFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1911, p. 449.
(13) BAMBERGER-RISING, *Lieb. Ann. Chem.*, 316, 1901, p. 300.
(14) BAMBERGER, *Lieb. Ann. Chem.*, 443, 1925, p. 201.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences, Quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation par transfert d'hydrogène; étude de la structure du donneur.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient les caractéristiques de la structure du donneur dans les réactions de transfert, en utilisant l'acide cinnamique comme accepteur d'hydrogène; le catalyseur choisi est du charbon à 5 % de palladium.

Braude (1) a montré que le cyclohexène et ses homologues substitués sont capables en présence d'un catalyseur métallique tel que le palladium, d'une part de se dismuter en carbures benzéniques et cyclohexaniques, et d'autre part, utilisés comme donneurs d'hydrogène dans la réaction de transfert, de provoquer la réduction de certains accepteurs d'hydrogène comme les composés éthyléniques et les dérivés nitrés.

Il nous a paru intéressant d'examiner s'il était possible de déterminer la structure des composés donnant des réactions de transfert en présence de palladium.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit 0,02 mole de donneur possible, 0,02 mole d'acide cinnamique et 200 mg de charbon à 5 % de palladium. L'ensemble est chauffé à la température d'ébullition du mélange pendant 72 h. L'acide cinnamique non hydrogéné est séparé de l'acide hydrocinnamique formé par une combinaison bisulfitique sur sa double liaison (2).

Les composés suivants : cyclohexène, méthyl-1 cyclohexène-1, éthyl-1 cyclohexène-1, isopropyl-1 cyclohexène-1, butyl-1 cyclohexène-1, cyclohexyl-1 cyclohexène-1 et phényl-1 cyclohexène-1 (3) se comportent, dans ces conditions, comme des donneurs d'hydrogène. Le rendement dépend de l'empêchement stérique.

Par analogie avec la structure du cyclohexène, nous avons étudié les possibilités de donneur d'autres composés tétrahydroaromatiques : la tétraline, le tétrahydrocarbazole, le tétrahydro-1.2.3.4 naphtol-1, le tétrahydro-5.6.7.8 naphtol-1, le *p*-menthène. Les résultats obtenus sont les suivants :

Donneur.	Transfert.	Donneur réduit.
Tétraline	Positif	Naphtalène
Tétrahydrocarbazole	»	Carbazole
Tétrahydro-1.2.3.4 naphtol-1	»	Naphtol-1
Tétrahydro-5.6.7.8 naphtol-1	Faible	»
p-menthène	Positif	*p*-cymène

Il faut signaler également que les terpènes monocycliques suivants : phellandrène, terpinolène, α-terpinéol, limonène, α et β-pinènes (4) donnent des résultats positifs dans les mêmes conditions expérimentales.

Tous les composés précédemment cités se disproportionnent par ébullition en présence de charbon palladié à 5 %. Rappelons que dans la disproportion d'une molécule organique, on observe la formation de deux composés, l'un moins hydrogéné que le composé initial, l'autre plus hydrogéné. Nous avons donc fait des essais de transfert en utilisant comme donneurs des composés susceptibles théoriquement de se disproportionner : dihydropyranne, dioxène, cyclopentène, cyclooctène, acénaphtylène, mais les résultats obtenus furent négatifs, tant pour la disproportion que pour le transfert en présence de charbon palladié à 5 % comme catalyseur.

Signalons enfin que les terpènes azulénogènes suivants : guaïol, guaïène, α-gurjunène, aromadendrène sont des donneurs d'hydrogène (4).

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons conclure que : Il y a transfert d'hydrogène à peu près certainement à condition qu'il y ait disproportion en présence du catalyseur utilisé. Mais les facteurs structuraux jouent un rôle très important dans la réaction. C'est ainsi que seuls les cycles en C_6 et C_7 sont capables de donner des phénomènes de transfert. Les expériences effectuées sur des cycles en C_5 et C_8 ont été négatives. Le transfert est possible dans le cas des cycles en C_6 et C_7 constitués par des atomes de carbone; mais la présence d'un ou plusieurs atomes d'oxygène à la place d'atomes de carbone inhibe cette propriété (dioxène, dihydropyranne).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

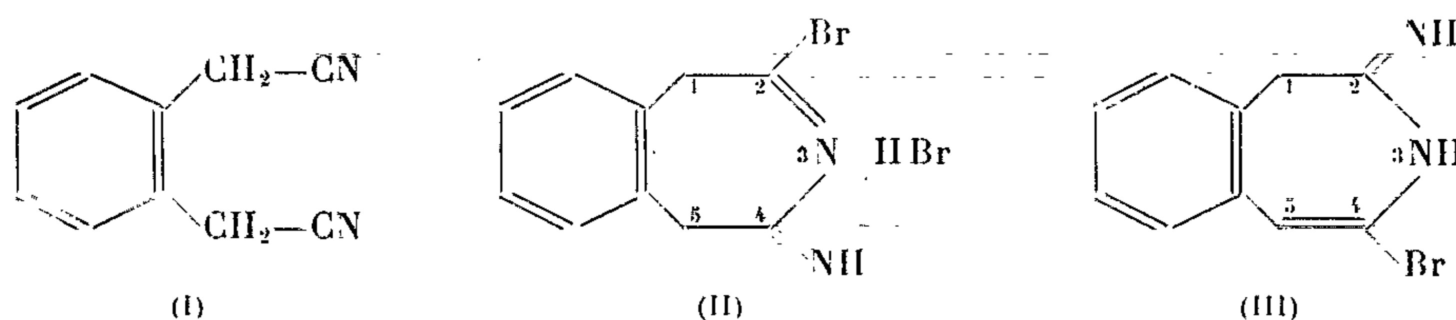
(1) BRAUDE et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3544.
(2) BOUGAULT, *J. Pharm. Chem.*, 7, 1913, p. 479.
(3) P. SCRIBE et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1120.
(4) R. PALLAUD et HUYNH ANH HOA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2730.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation du nitrile o-phénylène diacétique comme voie d'accès à des dérivés de la benzazépine-3*. Note (*) de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide bromhydrique cyclise le dinitrile *o*-phénylène diacétique en bromhydrate de 1 H-bromo-2 imino-4 dihydro-4.5 benzazépine-3. L'acétylation, l'hydrolyse et l'hydrogénation de ce corps sont étudiées.

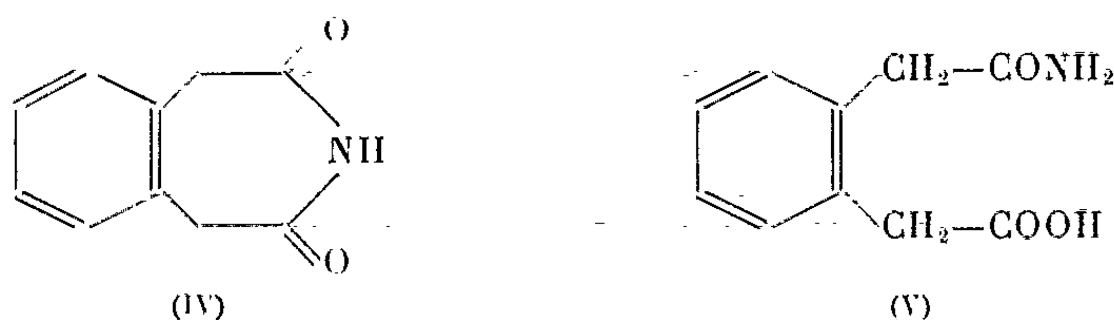
La cyclisation des dinitriles sous l'action des acides halohydriques a été étudiée par F. Johnson et W. A. Nasutavicus qui ont notamment montré que l'*o*-cyanobenzonitrile se cyclisait sous l'action de l'acide bromhydrique en conduisant au bromhydrate de bromo-1 amino-3 isoquinoléine (2). Nous avons songé à appliquer une réaction du même type au nitrile *o*-phénylène diacétique (I) escomptant par là avoir accès à des dérivés de la benzazépine-3 pour lesquels les méthodes de synthèse connues sont peu nombreuses. De fait en faisant agir l'acide bromhydrique gazeux sur le nitrile *o*-phénylène diacétique en solution acétique nous avons obtenu avec un excellent rendement le bromhydrate de 1 H-bromo-2 imino-4 dihydro-4.5 benzazépine-3 (II).



(I) (II) (III)

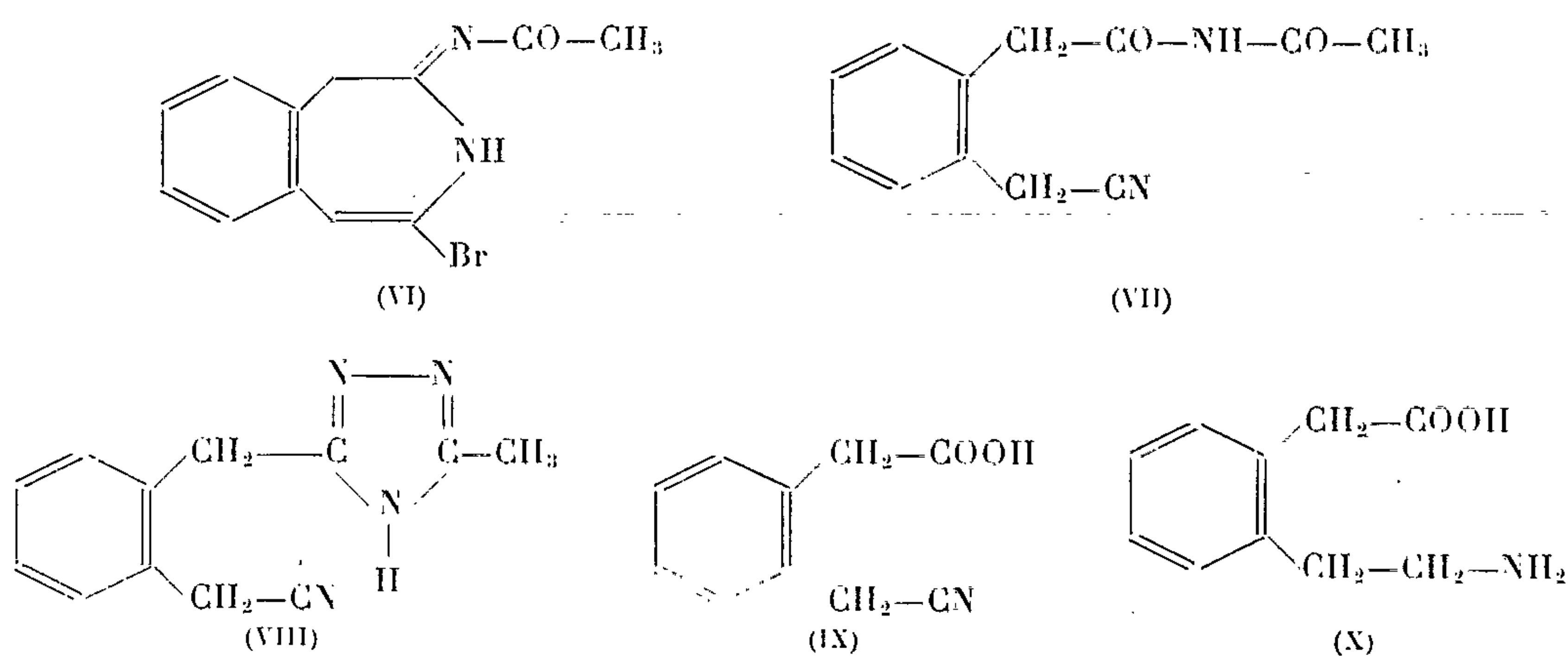
L'alcalinisation par du bicarbonate de sodium de la solution aqueuse de ce bromhydrate permet d'obtenir la base correspondante (III) dans laquelle toutefois la double liaison pourrait avoir migré de la position 2, 3 à la position 4,5, le spectre infrarouge révélant le déplacement de bande caractéristique des énamines et de leurs sels (base : bande à 1645 cm^{-1}; bromhydrate : bande à 1675 cm^{-1}).

La base aussi bien que le bromhydrate sont des produits sensibles à l'hydrolyse aqueuse mais, alors que la première conduit par ébullition dans l'eau à l'*o*-phénylène diacétimide (IV), le second par le même traitement donne naissance au monoamide de l'acide *o*-phénylène diacétique (V).

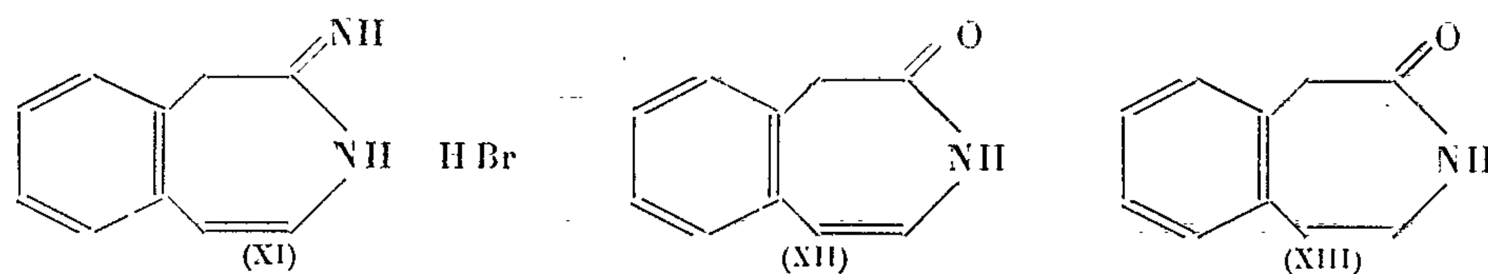


(IV) (V)

Traitée par l'anhydride acétique la base (III) donne un dérivé acétylé auquel nous attribuons provisoirement la structure (VI) bien que la place des doubles liaisons ou du groupe acétyle puisse être discutée. Celui-ci s'hydrolyse au contact de l'eau avec perte du brome et ouverture du cycle pour donner le composé (VII). La formule donnée à ce composé résulte de l'étude du spectre infrarouge (bande nitrile à 2 255 cm^{-1}, bandes carbonyle à 1690 et 1740 cm^{-1}) et de son comportement chimique. Conformément aux propriétés générales des diacylamines ([1]) il réagit en effet avec le semi-carbazide pour conduire à un triazol (VIII). De plus par hydrolyse alcaline il donne de l'acide *o*-phénylène diacétique tandis que par hydrolyse acide ménagée il permet d'obtenir l'acide *o*-cyanométhylphénylacétique (IX) lui-même hydrogénable (H_2 Pd/C) en acide *o*-β-aminoéthylphénylacétique (X).



Par ailleurs, il est possible d'hydrogéner catalytiquement la 1 H-imino-2 bromo-4 dihydro-2.3 benzazépine-3 (III) en bromhydrate de 1 H-imino-2 dihydro-2.3 benzazépine-3 (XI). La base correspondante se décompose sous l'action des alcalis à chaud en 1 H-oxo-2 dihydro-2.3 benzazépine-3 (XII) qui, hydrogénée catalytiquement conduit à la 1 H-oxo-2 tétrahydro-2.3.4.5 benzazépine-3 (XIII) ou lactame de l'acide *o*-β-aminoéthylphénylacétique.



(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) K. BRUNNER, *Monatsh.*, 36, 1915, p. 509.

([2]) F. JOHNSON et W. A. NASUTAVICUS, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 3953.

(*Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris,*
47, *quai de la Tournelle, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la thiéno-[2.3-d]-pyridazine.* Note (*) de MM. **Max Robba**, **Robert C. Moreau** et **Bernard Roques**, présentée par M. Marcel Delépine.

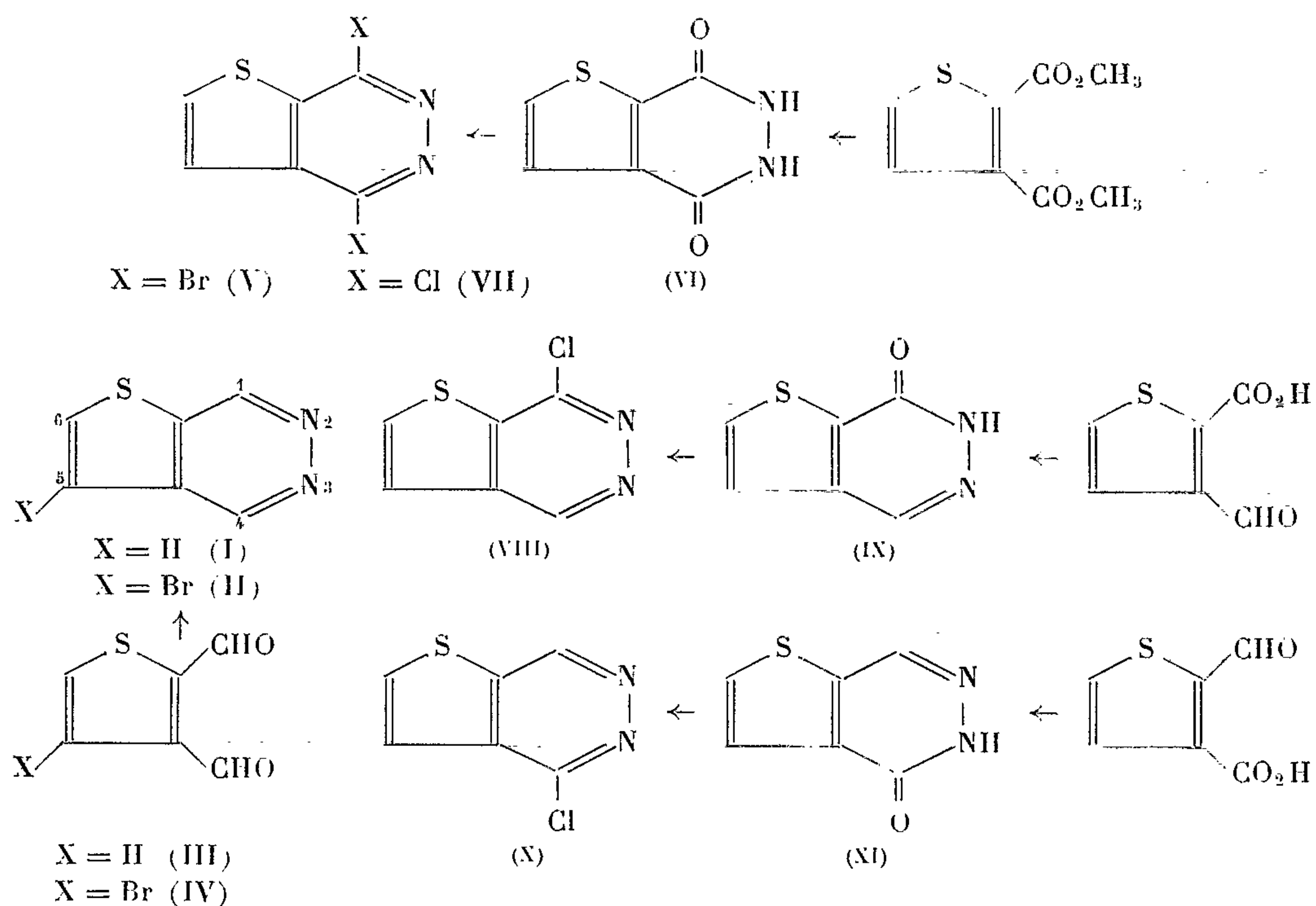
Synthèse de la thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine et de quelques-uns de ses dérivés : chloro-1 et 4, bromo-5, dichloro-1.4, dibromo-1.4, oxo-1 dihydro-1.2 et oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazines.

Poursuivant l'étude des isostères thiophéniques de la phtalazine ([1]), nous avons mis au point la préparation de la thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (I) et de quelques-uns de ses dérivés. De même que dans le cas de la thiéno-[3.4-*d*]-pyridazine, elle est réalisée par cyclisation équimoléculaire de l'hydrazine avec le diformyl-2.3 thiophène (III) décrit dans une Note précédente ([2]); le bromo-4 diformyl-2.3 thiophène (IV) ([2]) est condensé de même en bromo-5 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (II); les réactions se font par chauffage dans le méthanol au reflux.

Thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (I) : cristaux blancs, F 167°, sublimables sous 0,01 mm. Analyse : $C_6H_4N_2S$, calculé %, C 52,91; H 2,96; N 20,57; S 23,54; trouvé %, C 53,03; H 3,02; N 20,72; S 23,50. Spectre de R. M. N. : un signal à $7{,}56.10^{-6}$ (proton en 5), un signal à $7{,}93.10^{-6}$ (proton en 6), un signal à $9{,}59.10^{-6}$ (proton en 4) et un signal à $9{,}71.10^{-6}$ (proton en 1).

Bromo-5 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (II) : cristaux jaune clair, F 154°, solubles dans l'acétone et le méthanol. Analyse : $C_6H_3BrN_2S$, calculé %, C 33,63; H 1,33; N 12,98; S 15,05; Br 37,32; trouvé %, C 33,50; H 1,40; N 13,02; S 14,91; Br 37,15. Spectre de R. M. N. : un signal à $7{,}85.10^{-6}$ (proton en 6), un signal à $9{,}57.10^{-6}$ (proton en 4) et un signal à $9{,}68.10^{-6}$ (proton en 1).

Appliquée à l'ester diméthylique de l'acide thiophène dicarboxylique-2.3 la cyclisation avec l'hydrazine conduit à la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (V) déjà obtenue à partir du monoester méthylique de l'acide thiophène dicarboxylique-2.3 ([5]). Les aldéhydes acides en positions 2 et 3 sur le thiophène sont également cyclisables : le carboxy-2 formyl-3 thiophène ([3]) donne l'oxo-1 dihydro-1.2 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (VIII), cristaux blancs, F 220-221°. Analyse : $C_6H_4N_2OS$, calculé %, C 47,35; H 2,65; N 18,40; S 21,07; trouvé %, C 47,36; H 2,75; N 18,23; S 21,35. Spectre infrarouge (KBr) : une bande à 3 150 cm^{-1} ($>$NH) et une bande à 1655 cm^{-1} ($>$CO). Le carboxy-3 formyl-2 thiophène ([4]) donne l'oxo-4 dihydro-3.4 thiéno-[2.3.*d*]-pyridazine (X) cristaux jaune clair, F 239-240°. Analyse : $C_6H_4N_2OS$, calculé %, C 47,35; H 2,65; N 18,40; S 21,07; trouvé %, C 47,51; H 2,70; N 18,43; S 21,03. Spectre infrarouge (KBr) : bandes à 3 150 cm^{-1} ($>$NH) et 1662 cm^{-1} ($>$CO).



Traitée par l'oxybromure de phosphore la dione (V) est transformée en dibromo-1.4 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (VI), cristaux blancs, F 181°. Analyse : $C_6H_2Br_2N_2S$, calculé %, C 24,50; H 0,68; Br 54,36; N 9,53; S 10,90; trouvé %, C 24,57; H 0,73; Br 54,30; N 9,72; S 11,12. Spectre de R. M. N. : un signal à $7,60.10^{-6}$ (proton en 5) et un signal à $7,96.10^{-6}$ (proton en 6). La chlorodéshydroxylation par l'oxychlorure de phosphore à chaud en présence de pyridine de la dione (V) et des oxodihydro-thiéno-[2.3-*d*]-pyridazines [(VIII) et (X)] fournit les dérivés chlorés correspondants.

Dichloro-1.4 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (VII), cristaux blancs, F 157-158°, sublimables sous 0,01 mm, solubles dans le chloroforme. Analyse : $C_6H_2Cl_2N_2S$, calculé %, C 35,14; H 0,98; Cl 34,57; N 13,66; S 15,63; trouvé %, C 35,28; H 1,18; Cl 34,57; N 13,55; S 15,76. Spectre de R. M. N. : un signal à $7,62.10^{-6}$ (proton en 5) et un signal à $8,01.10^{-6}$ (proton en 6). Chloro-1 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (IX) : cristaux blancs, F 125°. Analyse : $C_6H_3ClN_2S$, calculé %, C 42,24; H 1,77; N 16,42; S 18,79; Cl 20,78; trouvé %, C 42,08; H 1,90; N 16,34; S 18,74; Cl 20,65. Spectre de R. M. N. : un signal à $7,58.10^{-6}$ (proton en 5), un signal à $7,97.10^{-6}$ (proton en 6) et un signal à $9,47.10^{-6}$ (proton en 4).

Chloro-4 thiéno-[2.3-*d*]-pyridazine (XI), cristaux blancs, F 161°. Analyse : $C_6H_3ClN_2S$, trouvé %, C 42,47; H 1,86; N 16,32; S 18,68; Cl 20,67. Spectre de R. M. N. : un signal à $7,60.10^{-6}$ (proton en 5), un signal à $7,95.10^{-6}$ (proton en 6) et un signal à $9,55.10^{-6}$ (proton en 1).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. Robba, R. C. Moreau et B. Roques, *Comptes rendus*, (à paraître).

(2) M. Robba, R. C. Moreau et B. Roques, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3568.

(3) S. Gronowitz, B. Gestblom et B. Mathiasson, *Ark. Kemi*, 20, 1963, p. 407.

(4) S. Gronowitz, A. Biezais et B. Mathiasson, *Ark. Kemi*, 21, 1963, p. 265.

(5) B. R. Baker, J. P. Joseph, R. E. Schaub, F. J. Mc Evoy et J. H. Williams, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 138.

(*École de Pharmacie de Caen*
et *Laboratoire de Pharmacie chimique*
de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'addition « en benzo » de l'acétylène dicarboxylate de méthyle aux dérivés du diphényl-9.10 anthracène. Nouvelle application du procédé de tétracarboxylation des sommets β des acènes : l'acide diphényl-9.10 anthracène tétracarboxylique-2.3.6.7.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy, Jacques Guillaume** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On étudie l'effet de substituants placés en positions 1.4 ou en 2.3 du motif diphényl-anthracénique sur l'orientation de l'addition « en benzo » de l'acétylène dicarboxylate de méthyle. On décrit les adducts correspondants et, en particulier, le passage de l'un d'eux, VII, à l'acide diphényl-9.10 anthracène tétracarboxylique-2.3.6.7, X *a*.

Il est connu que l'addition des philodiènes en méso sur le noyau anthracénique se trouve fortement influencée par la présence sur les sommets 9 et 10 de certains substituants tels que les méthyles ou les méthoxyles qui sont très favorisants ou encore les phényles qui, au contraire, s'opposent à l'addition. On pouvait se demander si de tels substituants, placés en position 1 et 4, exerceraient une influence aussi nette sur les additions « en benzo » que donne le diphényl-9.10 anthracène, I *a*, avec l'anhydride maléique [1] ou l'acétylène dicarboxylate de méthyle [2] et en particulier s'ils détermineraient une orientation sélective de l'addition vers le noyau latéral qui les porte ou vers l'autre (positions 1-4 ou 5-8).

Les produits d'addition formés par l'acétylène dicarboxylate de méthyle se prêtant à une aromatisation intéressante [*voir* [2] et [3]], nous avons examiné en premier lieu la condensation de ce philodiène sur les diphényl-9.10 anthracènes, diméthylé-1.4, I *b*, diméthoxylé-1.4, I *c*, et diphénylé-1.4, I *d*.

Les additions étaient réalisées, soit par un bref chauffage (10 à 15 mn) à 200-210° du mélange des deux participants, soit par un long reflux (10 h environ) de leur solution dans le xylène contenant une trace d'hydroquinone; le second mode opératoire ayant l'avantage de donner moins de résines que le premier.

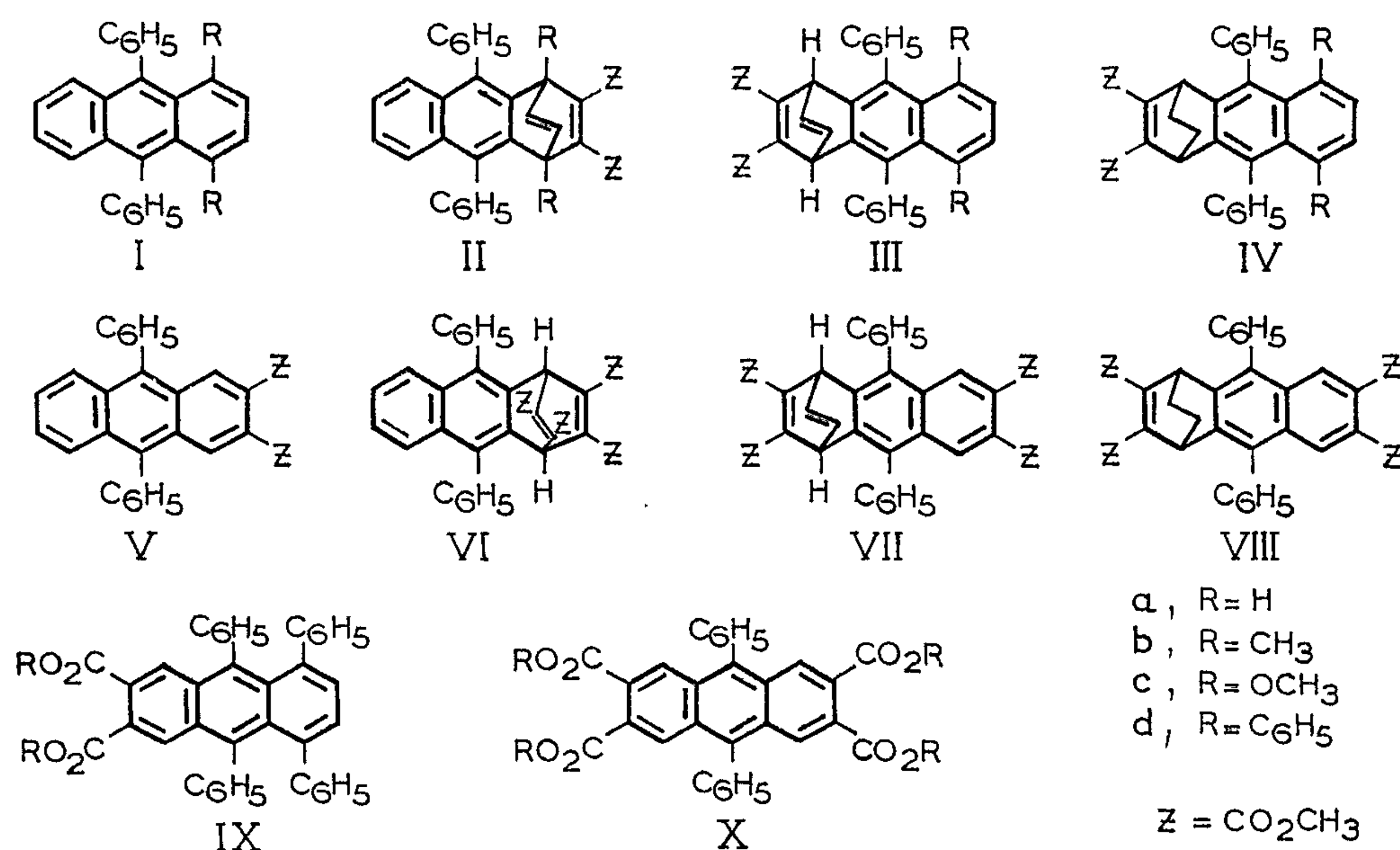
Les produits d'addition étaient isolés par cristallisation et chromatographie sur alumine peu activée.

Dans deux des trois cas précédents, nous n'avons séparé qu'un seul produit d'addition; nous avons montré que les structures de ces adducts s'accordaient avec l'effet prévisible des substituants.

Ainsi le diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène, I *c*, conduisait à un composé unique, $C_{34}H_{28}O_6$, en cristaux incolores, F_{inst} 179-180° puis 209-210° (méthanol), dont la structure II *c* prouvait dans le cas présent l'effet favorisant décisif des méthoxyles. De même, le tétraphényl-1.4.9.10 anthracène, I *d*, ne fournissait qu'un seul adduct, $C_{44}H_{32}O_4$, en cristaux incolores à fluorescence verte, F_{inst} 211-212° (acétate d'éthyle), mais cette

fois de structure III *d*, les phényles interdisant complètement l'addition sur les sommets 1 et 4.

Les méthyles qui accroissent considérablement la vitesse de l'addition diénique sur les sommets méso de l'anthracène ([4]) ne semblent pas avoir ici une influence aussi déterminante puisque le diméthyl-1.4 diphényl-9.10 anthracène, I *b*, ne réagissait qu'incomplètement dans les conditions précédentes et fournissait un mélange de deux adducts de formule $C_{34}H_{28}O_4$. Toutefois, c'est celui qui possède la formule II *b* qu'on recueillait en quantité prépondérante, en cristaux incolores, F_{inst} 213-214° puis 215° (méthanol), alors que le second, de formule III *b*, en cristaux incolores, F_{inst} 150-151° (méthanol), n'était isolé qu'en quantité beaucoup plus faible.



L'analogie des spectres ultraviolets des composés obtenus avec celui du diphényl-1.4 naphtalène ne laissait aucun doute sur la fixation en benzo du philodiène dans tous les cas et les déplacements observés, hypsochromes ou légèrement bathochromes, permettaient même de présumer des types de constitution, II ou III. Cependant les spectres de résonance magnétique nucléaire offraient une plus grande sécurité dans le choix, les H tertiaires en 5 et 8 des adducts de formule III se manifestant dans les spectres par des multiplets très nets vers $\delta = 5.10^{-6}$ (δTMS = 0) dont se trouvaient dépourvus les adducts de formule II.

En outre, la structure de l'adduct III *d* a été confirmée par la séquence de réactions déjà utilisée à propos du diphényl-9.10 anthracène qu'elle a permis de transformer en dérivé dicarbométhoxylé-2.3, V ([2]). L'hydrogénation catalytique sur Pd de III *d* conduisait par saturation sélective de la double liaison non substituée à un dérivé dihydro, IV *d*, $C_{44}H_{34}O_4$, cristaux incolores, F_{inst} 203-204° (décomp.) (acétate d'éthyle), dont la

pyrolyse donnait, par scission rétrodiénique, de l'éthylène et un diester anthracénique, IX *b*, $C_{42}H_{30}O_4$, cristaux jaunes brillants, F_{inst} 196-198° puis 236-237° (acétonitrile).

Ce processus d'aromatisation s'est révélé particulièrement indiqué pour décider sans ambiguïté des structures des deux adducts isomères, $C_{36}H_{28}O_8$, qu'on obtient par addition de l'ester acétylénique au dicarbométhoxy-2.3 diphényl-9.10 anthracène V. La présence de deux groupements carbométhoxy en 2.3 sur le diphénylanthracène est plutôt défavorable à la diène synthèse car l'on retrouve en fin de réaction du produit inchangé (25 %); de plus, l'effet d'orientation se révèle peu marqué car c'est en proportions voisines que sont isolés les deux adducts prévus, VI et VII, l'un (24 %) en cristaux incolores, F_{inst} 243-244° puis 268-269° (acétonitrile), l'autre (32 %), en cristaux incolores, F_{inst} 184-185° puis 222-223° (méthanol). Nous avons constaté que seul le second composé est susceptible de s'hydrogéner catalytiquement sur Pd ce qui permet de lui attribuer la structure VII, tandis que la structure VI revient au premier. Le composé dihydrogéné obtenu, VIII, $C_{36}H_{30}O_8$, en cristaux incolores, F_{inst} 268-269° (décomp.) (méthanol), se décomposait normalement par pyrolyse en fournissant le tétraester anthracénique, X *b*, $C_{34}H_{26}O_8$, cristaux jaunes, F_{inst} 360-361° (acétate d'éthyle).

Comme prévu, les esters anthracéniques ainsi préparés, IX *b* et X *b*, pouvaient être facilement saponifiés par reflux dans KOH méthylique en acides correspondants :

— Acide tétraphényl-1.4.9.10 anthracène dicarboxylique-6.7, IX *a*, $C_{40}H_{26}O_4$, cristaux jaunes à fluorescence verte, F_{inst} 209-210° (benzène). Anhydride, $C_{40}H_{24}O_3$, cristaux jaune orangé, F_{inst} 274-275° (anh. acétique).

— Acide diphényl-9.10 anthracène tétracarboxylique-2.3.6.7, X *a*, $C_{30}H_{18}O_8$, cristaux jaunes, se décomposant sans fondre en anhydride, instantanément à partir de 500° environ (bloc d'or). Anhydride, $C_{30}H_{14}O_6$, cristaux jaunes plus foncés, se sublimant par chauffage et fondant avec décomposition, instantanément vers 555° (ce point de fusion, pris au bloc d'or, est donné compte tenu d'une correction de colonne émergente évaluée à + 14°).

Il est à remarquer que le tétracide X *a* dérive du diphényl-9.10 anthracène par deux dicarboxylations en β successives, et, de même que dans le cas du rubrène sur lequel il a été réalisé pour la première fois et en un seul temps ([3]), ce procédé de tétracarboxylation, permet de conférer à une structure fortement condensée une notable solubilité en milieu aqueux; les sels alcalins de l'acide X *a* sont en effet très solubles dans l'eau.

On peut espérer, d'après les deux exemples précédents, qu'il sera possible d'utiliser cette méthode de carboxylation partielle ou complète des quatre sommets β avec la plupart des acènes dont les méso sommets sont occupés par des substituants qui s'opposent à l'addition diénique de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) I. Gillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 1141.

(2) J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1705.

(3) J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4184.

(4) J. Sauer, D. Lang et A. Mielert, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 352.

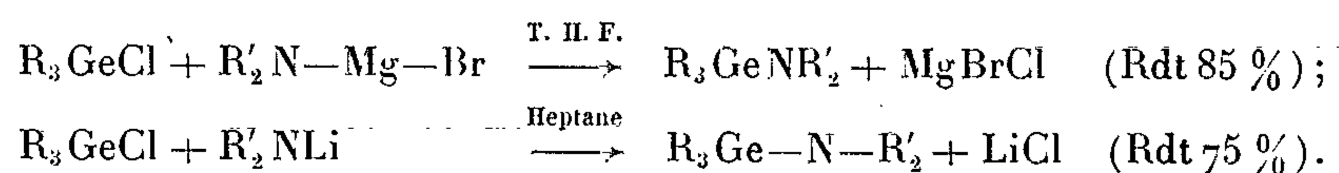
(*Laboratoire de Chimie organique*
de l'École supérieure de Physique et de Chimie industrielles,
10, *rue Vauquelin*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et réactivité de dérivés organogermaniques à liaison germanium-azote.* Note (*) de MM. **Jacques Satgé**, **Michel Lesbre**, et Mlle **Monique Baudet**, transmise par M. Georges Champetier.

Les dialcoylaminotrialcoylgermanium ont été préparés par action des aminomagnésiens et des aminolithiens sur les chlorures de trialcoylgermanium en milieu T. H. F. ou hydrocarbure. La réactivité exceptionnelle de la liaison Ge—N permet de synthétiser par action de CO_2, CS_2, ΦNCO, ΦNCS des carbamates ou dithiocarbamates de trialcoylgermanium et des dérivés alcoylgermaniés de l'urée et de la thiourée. L'action de réactifs protoniques comme l'eau, les alcools, les phénols, les thiols, les acides organiques, les acétyléniques vrais, la diphénylphosphine sur la liaison Ge—N est également étudiée.

Un nombre restreint de dérivés azotés du germanium a été décrit dans la littérature. Il faut signaler dans la série des alcoylaminogermanium la synthèse des dérivés $Ge(NMe_2)_4$, $Ge(NEt_2)_4$, $EtGe(NEt_2)_3$ $EtGe(NMe_2)_3$ obtenus par action directe de $GeBr_4$ et $EtGeCl_3$ sur la diméthyl- et diéthylamine (1) dans le cyclohexane.

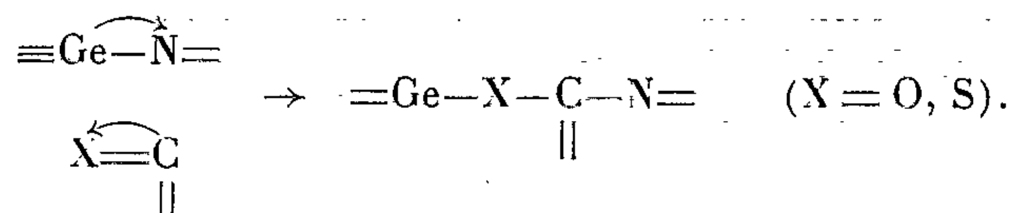
Nous avons préparé les diméthyl- et diéthylaminotrialcoylgermanium $R_3Ge—NMe_2$ et $R_3Ge—NEt_2$ par action des chlorures de trialcoylgermanium sur les aminomagnésiens en milieu T. H. F. et sur les aminolithiens en milieu hydrocarbure.



$$R_3GeCl + R'_2N—Mg—Br \xrightarrow{\text{T. H. F.}} R_3GeNR'_2 + MgBrCl \quad (\text{Rdt } 85\,\%);$$
$$R_3GeCl + R'_2NLi \xrightarrow{\text{Heptane}} R_3Ge—N—R'_2 + LiCl \quad (\text{Rdt } 75\,\%).$$

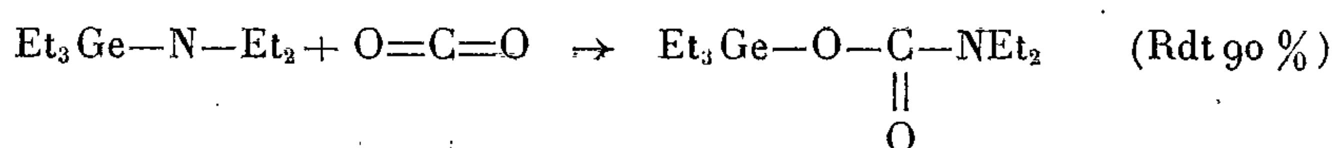
Nous avons noté une importante réactivité de la liaison Ge—N dans ces dérivés, notamment vis-à-vis de certains dérivés à liaisons multiples, comme CO_2, CS_2, Φ—N=C=O, Φ—N=C=S.

Nous avons observé dans tous les cas la formation de composés d'insertion par ouverture d'une double liaison du réactif et addition sur la liaison Ge—N. Nous pouvons envisager une attaque nucléophile du dipole $Ge^{\delta+}—N^{\delta-}$ par les réactifs CX_2



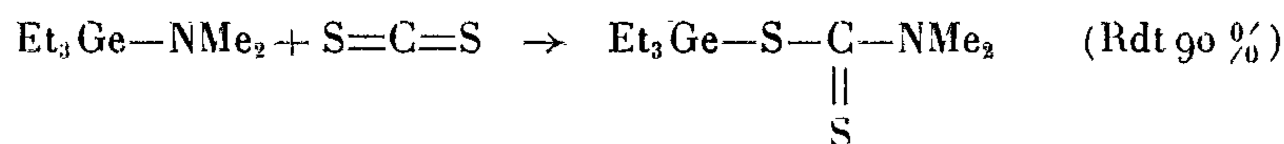
$$\equiv Ge—N= \;/\; X=C \rightarrow \;=Ge—X—C—N= \quad (X = O, S).$$

Nous observons dans les deux premiers cas la formation de dialcoylcarbamate et de dialcoyldithiocarbamate de trialcoylgermanium



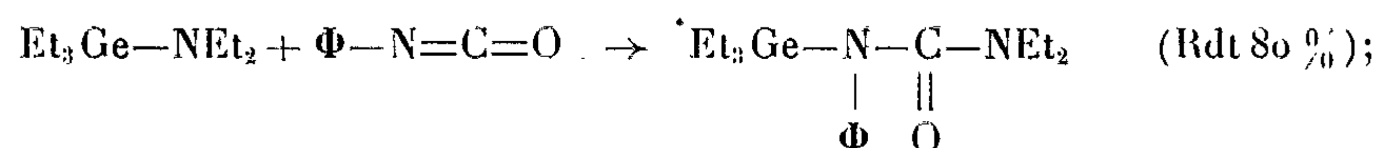
$$Et_3Ge—N—Et_2 + O=C=O \rightarrow Et_3Ge—O—C(=O)—NEt_2 \quad (\text{Rdt } 90\,\%)$$

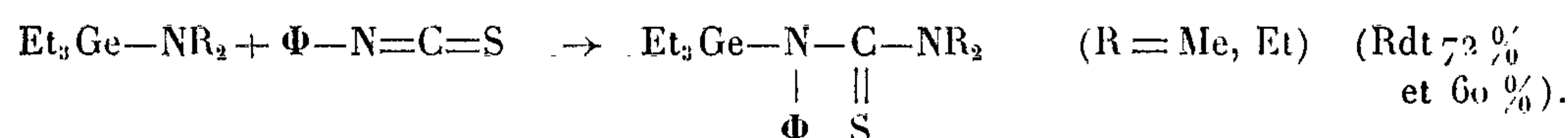
(infrarouge : C=O, 1660 cm^{-1} ; Ge—O, 860 et 1030 cm^{-1});



(infrarouge : groupement —N—C=S, 1460-1490 cm^{-1}).

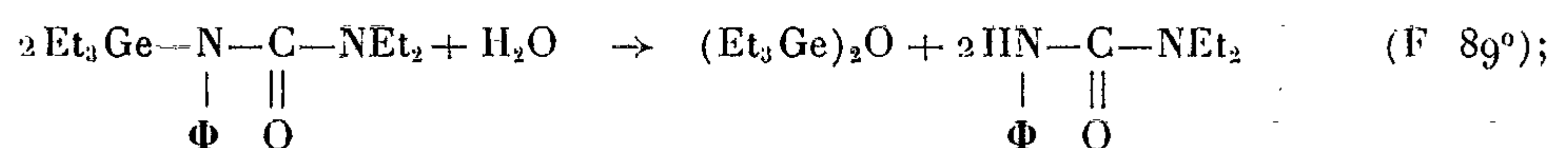
Dans l'addition des phénylisocyanates et phénylisothiocyanates, nous observons l'ouverture de la double liaison N=C avec formation d'une liaison germanium-azote. Nous isolons des dérivés de l'urée et de la thiourée tétra-substitués.

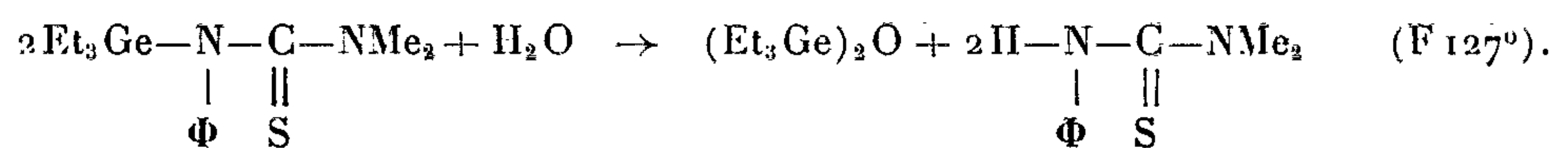




Ces derniers dérivés sont des liquides très visqueux jouissant d'une bonne stabilité thermique. Ils sont très sensibles à l'air humide, particulièrement le dérivé $Et_3Ge—N(\Phi)—C(=S)—NMe_2$, $É_{0,5}$ 135-136°, n_D^{20} 1,577.

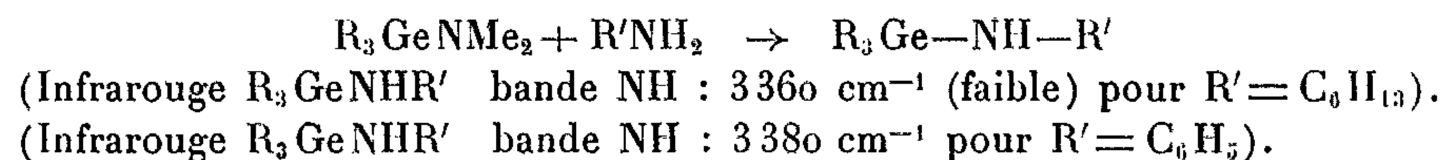
Leur hydrolyse conduit par rupture de la liaison Ge—N à la formation d'oxyde de triéthylgermanium et des dérivés de l'urée et de la thiourée correspondants :





Dans tous ces types de réaction nous avons relevé de fortes analogies avec la chimie de composés isologues du silicium ([2]) et de l'étain ([3]).

Nous avons observé des réactions quasi-quantitatives de transamination-élimination avec la *n*-hexylamine et l'aniline.

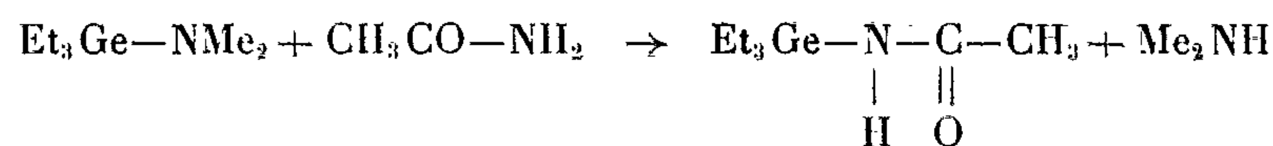


$R_3GeNMe_2 + R'NH_2 \rightarrow R_3Ge—NH—R'$

(Infrarouge R_3GeNHR' bande NH : 3360 cm^{-1} (faible) pour $R' = C_6H_{13}$).
(Infrarouge R_3GeNHR' bande NH : 3380 cm^{-1} pour $R' = C_6H_5$).

L'hexyltriéthylgermylamine a été, d'autre part, isolée par action du monomagnésien de l'hexylamine sur Et_3GeCl en milieu T. H. F.

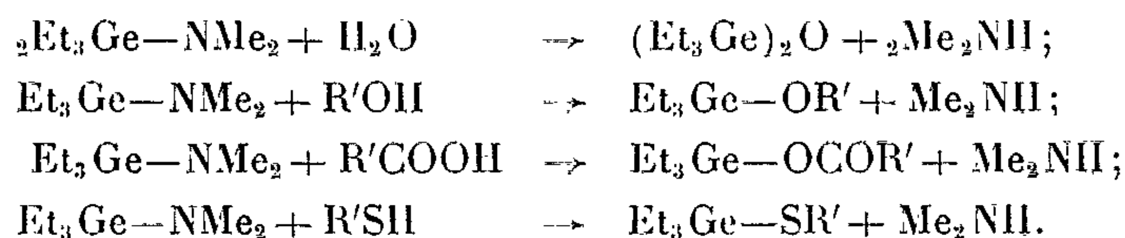
Une réaction de transamination a également été observée avec l'acétamide :



(infrarouge : N—H, 3260 cm^{-1}; C=O, 1625 cm^{-1}).

	E (°C/mm).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Analyse. C %. calc.	C %. tr.	H %. calc.	H %. tr.	N %. calc.	N %. tr.	S %. calc.	S %. tr.
$(C_2H_5)_3Ge-N(CH_3)_2$	176/760	1,4498	1,0235	47,13	47,14	10,38	9,94	6,87	6,32	–	–
$(C_4H_9)_3Ge-N(CH_3)_2$	144-145/19	1,4583	0,9607	58,38	58,60	11,55	11,00	4,86	5,10	–	–
$(C_2H_5)_3Ge-N(C_2H_5)_2$	86/10	1,4551	1,0010	51,78	51,74	10,86	10,78	6,04	6,37	–	–
$(C_4H_9)_3Ge-N(C_2H_5)_2$	150/9	1,4609	0,9573	60,79	60,31	11,80	11,59	4,43	4,83	–	–
$(C_2H_5)_3Ge-O-C(=O)-N(C_2H_5)_2$	115/3	1,4529	1,0906	47,88	47,21	9,13	9,14	5,07	4,75	–	–
$(C_2H_5)_3Ge-S-C(=S)-N(CH_3)_2$	179-180/16	1,5700	1,2156	38,60	38,83	7,56	7,58	5,00	4,94	22,90	22,94
$(C_2H_5)_3Ge-S-C(=S)-N(C_2H_5)_2$	122/0,4	1,5572	1,1618	42,88	42,89	8,18	8,18	4,54	4,92	20,81	21,57
$(C_2H_5)_3Ge-N(C_6H_5)-C(=O)-N(C_2H_5)_2$	119/0,2	1,520	1,1120	58,16	58,01	8,61	8,70	7,98	7,99	–	–
$(C_2H_5)_3Ge-N(C_6H_5)-C(=S)-N(C_2H_5)_2$	143/0,4	1,566	1,1288	55,62	55,49	8,24	8,20	7,63	7,71	8,73	8,69
$(C_2H_5)_3Ge-N(H)-C_6H_{13}$	135/20	1,4526	0,9863	55,44	55,23	11,24	11,06	5,39	5,59	–	–
$(C_2H_5)_3Ge-N(H)-C_6H_5$	141/11	1,5373	1,1282	57,21	–	8,40	8,40	5,56	5,34	–	–
$(C_2H_5)_3Ge-N(H)-C(=O)-CH_3$	82/0,2	1,4713	1,1381	44,10	43,91	8,79	8,60	6,43	6,56	–	–
$(C_4H_9)_3Ge-C\equiv C-C_6H_5$	150/1,4	1,5195	1,0078	69,61	69,30	9,35	9,42	–	–	–	–

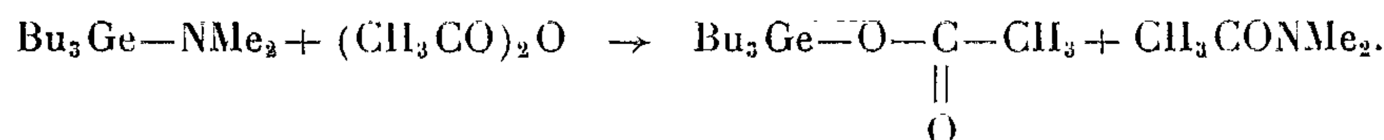
La liaison Ge—N dans les trialcoyldiméthylaminogermanium est très sensible aux réactifs protoniques. Nous avons observé des réactions d'hydrolyse, d'alcoolyse, de thiolyse exothermiques et quantitatives avec formation de dérivés à liaisons germanium-oxygène et germanium-soufre :



$$2Et_3Ge-NMe_2 + H_2O \rightarrow (Et_3Ge)_2O + 2Me_2NH;$$
$$Et_3Ge-NMe_2 + R'OH \rightarrow Et_3Ge-OR' + Me_2NH;$$
$$Et_3Ge-NMe_2 + R'COOH \rightarrow Et_3Ge-OCOR' + Me_2NH;$$
$$Et_3Ge-NMe_2 + R'SH \rightarrow Et_3Ge-SR' + Me_2NH.$$

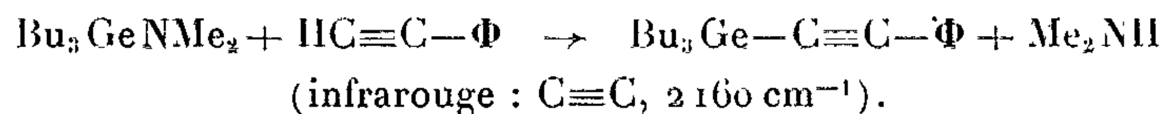
Cette dernière réaction paraît être une des meilleures méthodes de synthèse des composés organothiogermaniques. Les thiols primaires, secondaires et tertiaires réagissent tous avec la même facilité sur la liaison Ge—N.

Les anhydrides d'acides comme l'anhydride acétique conduisent à l'acétate de tributhylgermanium et à la diméthyl-acétamide :



$$Bu_3Ge-NMe_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow Bu_3Ge-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3CONMe_2.$$

Les acétyléniques vrais réagissent également sur la liaison Ge—N vers 150° :



$$Bu_3GeNMe_2 + HC\equiv C-\Phi \rightarrow Bu_3Ge-C\equiv C-\Phi + Me_2NH$$
(infrarouge : $C\equiv C$, 2160 cm^{-1}).

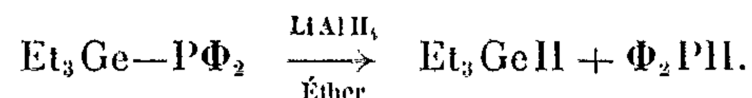
Le même dérivé a été isolé par action du magnésien du phénylacétylène sur le chlorure de tributylgermanium.

Une réaction de clivage de la liaison Ge—N a été observée vers 170° avec la diphénylphosphine. Il y a formation d'un dérivé à liaison germanium-phosphore.



$$Et_3Ge-NMe_2 + \Phi_2PH \rightarrow Et_3Ge-P\Phi_2 + Me_2NH.$$

On aboutit à un dérivé identique à celui isolé par Glockling et Hooton [4] par interaction du bromure de triéthylgermanium et du diphénylphosphure de lithium en milieu T. H. F. Ce dérivé traité par $LiAlH_4$ conduit au triéthylgermane et la diphénylphosphine de départ :



$$Et_3Ge-P\Phi_2 \xrightarrow[\text{Éther}]{LiAlH_4} Et_3GeH + \Phi_2PH.$$

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1421-1423.
(2) H. BREEDERVELD, *Rec. Trav. Chem.* Pays-Bas, 81, 1962, p. 276.
(3) K. JONES et M. F. LAPPERT, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 358.
(4) G. GLOCKLING et K. A. HOOTON, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 146.

(*Laboratoire des organométalliques, Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 7 septembre 1964.)

Note présentée le 31 août 1964, de MM. *Jean-Paul Schneider* et *Paul Cordier*, Réactivité de l'acide benzylpyruvique vis-à-vis de l'acide benzylidènecyanacétique :

Page 1746, 5e ligne, *au lieu de* Théorie pour $C_{19}H_{17}ON_3$, *lire* Théorie pour $C_{19}H_{17}O_3N$.



GÉOLOGIE. — *Sur la disposition originelle du Système alpin en trois rameaux; application de cette notion à l'analyse de grandes structures charriées : Alpes orientales, Carpates.* Note (*) de M. **Jan Houghton Brunn**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On distingue depuis E. Suess, dans la chaîne alpine, deux rameaux, l'un méridional, dinarique, l'autre septentrional, alpidique. Par endroits, ces rameaux sont séparés par des noyaux médians amygdaloïdes — Rhodope, massif de Kirsehir, Plateau iranien — appelés souvent *Zwischengebirge*. Quand ces noyaux disparaissent, la chaîne se resserre, les deux rameaux sont coalescents et seraient en contact par une cicatrice (*Narbe* de Kober). On a souvent insisté sur l'aspect tectonique de cette disposition, notamment sur la direction des déversements et des charriages qui seraient, dans chaque rameau, dirigés vers l'extérieur du Système. Il est peut-être plus intéressant d'insister sur les caractères stratigraphiques et paléogéographiques particuliers à chaque rameau.

La première trace de l'existence des deux rameaux apparaît au Carbonifère supérieur : immédiatement après la phase sudète, un grand sillon s'est développé sur la bordure méridionale du nouveau continent hercynien, donnant naissance au long sillon houiller du Briançonnais (et sans doute de la zone piémontaise) qui se poursuit dans la zone houillère pennique, dans certaines parties des Carpates, dans le Balkan bulgare (anticlinal de Svogé), dans les Pontides (Eregli). Ce grand sillon constitue ce que F. Ellenberger a appelé le *géosynclinal archaïque*. Les dépôts y sont lacustres.

Or, à la même époque, dans le domaine dinarique, de l'Adriatique à l'Himalaya, se déposaient des sédiments marins, en grande partie détritiques. Les deux domaines étaient donc déjà différenciés. Entre eux, s'étendait un troisième domaine, longue et large crête émergée qui, dès lors, aura son rôle propre dans l'évolution alpine et que j'ai proposé d'appeler [1] *rameau médian*.

Au Trias, la crête existe encore, partiellement démantelée, franchie par la mer, fournissant les quartzites et grès werféniens, isolant partiellement les bassins alpidiques où se déposaient les évaporites. Par la suite, les indices sont plus ténus : éléments de brèche, etc. et, surtout, les rameaux se sont accidentés d'une succession de rides et de sillons [2] harmoniques, en quelque sorte, de la première grande ondulation, qui entraînent une diversification des faciès.

La prise en considération des trois rameaux et de leurs séries constitue un utile fil conducteur dans l'analyse de l'édifice alpin.

Le rameau alpidique sera caractérisé par un Carbonifère supérieur lacustre et un Trias germanique ou paragermanique.

Le rameau médian — s'il a conservé sa couverture — sera caractérisé par l'absence du Carbonifère supérieur (émersion et érosion), par un Permo-Trias transgressif sur le Cristallin et plus ou moins continental à la base, enfin par une série mésozoïque lacuneuse (ride, tendances à l'émersion).

Le rameau dinarique aura les séries les plus systématiquement marines et complètes (souvent monotones). La discordance hercynienne est loin d'y être générale.

Superflus quand les relations primitives n'ont pas été trop altérées, ces critères peuvent être utiles lorsque de grandes nappes ont transporté des portions de la chaîne dans des directions imprévues. C'est le cas, semble-t-il, des Alpes orientales et des Carpates.

Si l'on admet les conclusions auxquelles est récemment arrivé A. Tollmann [3], les Alpes calcaires septentrionales (Austro-alpin supérieur) qui viennent du Sud et ont des faciès dinariques, ne représenteraient pas la couverture décollée du cristallin de la nappe de Silvretta-Oetztal (Austro-alpin moyen); celui-ci aurait, en effet, sa couverture sédimentaire propre : Permo-Trias semi-continental transgressif sur le Cristallin (donc sans Carbonifère supérieur) et surmonté d'une série mésozoïque lacuneuse : ce sont là les critères signalant le rameau médian.

Dans ce cas, le charriage ne s'est donc pas produit vers l'extérieur du Système alpin. La ride médiane, clivée à la base, aurait glissé sur le sillon pennique, bientôt dépassée elle-même par la couverture du rameau dinarique décollée, comme le supposait P. Fallot [4] au niveau des schistes paléozoïques.

Les Carpates internes, telles que les présente D. Andrusov [5], offrent un schéma analogue, mais plus complexe encore, à l'arrière des klippes piénines, de faciès helvétiques variés, alignées mais en désordre, qui jalonnent certainement un front de nappes de grande ampleur.

Les Hautes Tatra cristallines ont une couverture de type pennique (Trias briançonnais). Derrière (et sur) elles, viennent les *Veporides*, homologues de l'Austro-Alpin moyen : sole cristalline, Permo-Trias, Mésozoïque lacuneux. On reconnaît le rameau médian. L'unité supérieure est celle dite *Choc-Gémérides* par Andrusov : lames cristallines surmontées, notamment, d'un Trias marin dinarique.

Le tracé apparemment alpidique des Carpates est donc trompeur : des terrains issus des rameaux alpidique, médian et dinarique s'y trouvent empilés.

A l'intérieur de l'arc carpatique, les montagnes de Transdanubie sortant de la plaine hongroise sont dinariques (mais de zones diverses). Orientées Sud-Ouest - Nord-Est, elles représentent le prolongement des Alpes calcaires méridionales [6], de même que celles de Bükk et de Rodna, au bord interne des Carpates du Nord-Est. Par contre, celle de Meksek, tout à fait au Sud, est alpidique (Keuper, Lias de type Gresten).

Le bassin pannonien n'est donc pas un *Zwischengebirge* comme on l'a cru longtemps. Sa nature est complexe, comme le pensent aussi les géologues hongrois (7).

La géophysique fournit ici quelques indications. La gravimétrie montre que des structures profondes dépendant du front hercynien (*anticlinal sudète*) (8), se prolongent vers le Sud-Est sous les Carpates, sous le Nord-Est de la plaine hongroise, et jusqu'à la mer Noire.

Deux explications se présentent : ou bien le géosynclinal carpatique s'est installé sur la chaîne hercynienne sans en modifier les structures profondes, ce qui paraîtrait singulier; ou bien tous les éléments alpins sont, ici, charriés loin en avant, même, du sillon alpidique (dont Meksek pourrait être un jalon), sur la plate-forme épihercynienne.

Un tel charriage, comme celui des Alpes orientales, trouverait une explication dans le cadre d'un grand mouvement longitudinal Sud-Est-Nord-Ouest du bord sud du domaine alpin (Gondwana), entraînant, de proche en proche, les rameaux dinarique, médian, alpidique (9).

La butée constituée par la courbure vers le Sud de l'Europe hercynienne occidentale aurait, en bloquant la progression du domaine alpin vers le Nord-Ouest, provoqué la formation de boucles, le chevauchement des rameaux les uns sur les autres, comme dans les Alpes orientales et, parfois, l'éclatement, le clivage quelconque du Système; enfin, à la faveur d'un abaissement de l'avant-pays, l'éjection d'une partie de son matériel hors de son berceau primitif, comme ce put être le cas dans les Carpates.

La notion de l'existence originelle de trois rameaux dans le Système alpin peut donc contribuer à l'analyse des empilements de nappes. Mais il conviendra de vérifier encore la validité de l'hypothèse de départ par l'étude de secteurs moins bouleversés du Système, notamment dans ses parties asiatiques.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J. H. Brunn, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, (2), 4, n° 3, 1961, p. 181-202.

(2) Par exemple : zones piémontaise, briançonnaise, sub-briançonnaise, dauphinoise, dans le secteur alpidique, le plus occidental; zones du Vardar, pélagonienne, sub-pélagonienne, du Parnasse, du Pinde, du Gavrovo, ionienne, apulienne, dans le secteur grec des Dinarides.

(3) A. Tollmann, *Livre à la mémoire du Professeur Paul Fallot*, II, Paris, 1963, p. 477-490.

(4) P. Fallot, *Ann. Soc. Géol. de Belgique*, 73, 1955, p. 147-170.

(5) D. Andrusov, *Livre à la mémoire du Professeur Paul Fallot*, II, Paris, 1963, p. 519-528.

(6) F. Szentes, *M. All. Foldtani Int. EVI Jelentese*, 1957-1958, p. 7-24.

(7) E. Vadasz, *Ann. univers. Scientiarum Budapestinensis de Rol. Eötvös nom. Sect. Geol.*, 4, 1955, p. 105-119.

(8) V. Schaeffer, *Acta Techn. Ac. Sc. Scient. Hungaricæ*, 30, fasc. 3-4, 1960, p. 423-461.

(9) J. H. Brunn, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3, n° 4, 1960, p. 470-486.

(*Laboratoire de Géologie historique,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

GÉOLOGIE. — *Mise en évidence d'une série à caractère d'« olisthostrome » au sommet des grès d'Annot (Nummulitique autochtone) sur le pourtour des nappes de l'Ubaye (Alpes franco-italiennes : Basses-Alpes, Alpes maritimes, province de Cúneo).* Note (*) de M. **Claude Kerckhove**, transmise par M. Léon Moret.

La série autochtone ne se termine pas par les grès d'Annot, mais par une formation de schistes noirs à blocs clastiques considérée jusqu'à présent comme « flysch noir » charrié. Cette formation représenterait d'anciennes coulées boueuses (« olisthostromes »), synchrones de l'avancée de nappes de charriages sous-aquatiques étalées jusque sur le domaine autochtone au cours d'une phase précoce datant probablement du début de l'Oligocène.

J'ai récemment décrit, dans la région du col d'Allos, au Sud de Barcelonnette, une formation de « schistes à blocs » cataloguée naguère comme « flysch noir », intercalée entre certains flyschs éocènes subbriançonnais et une pseudo-couverture de flysch à Helminthoïdes néo-crétacé dont le faciès diffère sensiblement de celui du flysch à Helminthoïdes de l'Embrunais [C. Kerckhove, 1963 (1)].

Rappelons que ces schistes à blocs sont une brèche sédimentaire formée d'une matrice pélitique ou microbréchique renfermant des blocs anguleux hétérogènes calcaires et gréseux, dont certains paraissent représenter des débris issus du flysch à Helminthoïdes associé.

A l'heure actuelle, on admet, à la suite de certains géologues italiens (École de Pise), que ce genre de roche se formerait au front et sous des nappes de charriage à cheminement sous-marin et en voie de resédimentation dans un bassin récepteur.

La recherche de ces faciès m'a conduit à parcourir presque dans sa totalité le rebord des nappes de l'Ubaye, où les affleurements de flysch noir forment, tantôt des montagnes entières, tantôt de longues bandes noirâtres entre les écailles mésozoïques refoulées sur les grès d'Annot de l'Autochtone.

Il s'est alors avéré que le problème du contact avec les terrains charriés était entièrement à reconsidérer, bien que cette question ait semblé définitivement réglée depuis les travaux déjà anciens de Haug et de ses élèves dans la région.

Deux coupes-clefs permettent d'exposer ce problème : la première se situe à 1 km environ à l'Ouest du col de la Cayolle, sur le versant sud de la vallée du Bachelard; la seconde est celle de la montagne de La Bonnette, aux confins des Alpes-Maritimes et des Basses-Alpes, où s'aventure la nouvelle route « la plus haute d'Europe », qui joint Jausiers à Saint-Étienne-de-Tinée.

Dans ces deux coupes, on observe une épaisse série (plus de 50 m) de flysch noir entre les grès d'Annot très tranquilles et les premières écailles mésozoïques des nappes; dans le premier cas, ces écailles jalonnent la base de la nappe du Pelat et sont à rapporter à la zone subbriançonnaise; dans le second cas, il s'agit d'infimes copeaux de terrains briançonnais coiffés d'un minuscule chapeau de flysch à Helminthoïdes flottant sur un liséré de son « Complexe de base » noir et versicolore.

Que ce flysch noir appartienne à la nappe ne faisait jusqu'à présent aucun doute; sa nature et sa présence en d'autres endroits, au cœur même des écailles, le faisaient toujours rapporter aux zones internes, bien que

souvent on notât une *concordance* évidente, qualifiée d'*accordance*, avec les grès d'Annot sous-jacents.

Or, un examen détaillé des affleurements montre les faits suivants :

1. *le contact avec les « grès d'Annot » est indemne de tout étirement*, avec même des traces de « ripple-marks » sur l'un des derniers bancs gréseux à la Cayolle;

2. *des récurrences de grès d'Annot apparaissent au sein des schistes*, soit en grosses lentilles, soit en biseaux se raccordant par un côté avec la masse principale des grès. Des indices de ravinement et de remaniement des grès dans les schistes ou des schistes en « galets mous » dans les grès, montrent qu'il ne s'agit pas d'écailles mécaniques;

3. ces schistes sont des pélites d'aspect brun noirâtre et de toucher huileux, qui passent localement à une microbrèche à éléments de schistes plus clairs. Ils contiennent des blocs clastiques particulièrement abondants à la Cayolle, mais parfois rarissimes. *L'étude pétrographique des blocs montre qu'ils proviennent de roches inconnues dans la série stratigraphique autochtone :* calcaires lithographiques à patine blonde ou rouille, grès à « laminites » granoclassées et contournées provenant d'une série de type flysch;

4. à la Cayolle, ces schistes à blocs sont tronqués tectoniquement par les écailles insérées sous la nappe du Pelat. A la Bonnette, par contre, ils sont surmontés par une autre série énigmatique de schistes noirs très froissés et lardés de lames de terrains variés, en particulier de calcaires à grandes Nummulites (Lutétien de type « Séolanes »), de calcschistes planctoniques néocrétacés ou paléocènes ou de gypse attribué au Trias. Le contact assez subtil entre ces deux séries à faciès de « flysch noirs » passe à peu près à mi-hauteur du monticule de la Bonnette.

A la suite de ces observations, on peut donc affirmer qu'*une partie importante du flysch noir dit subbriançonnais n'est que la couverture normale des grès d'Annot autochtones.* Les imbrications latérales dans les grès et les récurrences de grès au milieu de cette série suffisent à établir cette attribution nouvelle et évidente.

Il est cependant non moins évident que, la plupart du temps, ce terme ultime de la série autochtone est en position parautochtone à la base ou dans les écailles des nappes dont il a facilité le cheminement en se décollant.

Sa présence quasi générale au toit des grès d'Annot a pu être vérifiée depuis la vallée de la Stura di Demonte, en Italie, jusqu'au massif des Trois-Évêchés, à l'Ouest du col d'Allos; un affleurement sur la crête frontière franco-italienne près du Lausanier, au Sud du col de Larche, a d'ailleurs été décrit comme brèche sédimentaire de type wildflysch dans une Note en collaboration avec C. Sturani [C. Sturani et C. Kerckhove, 1963 ([2])], mais nous n'avions pas alors saisi la signification et nous nous étions trompés sur l'attribution structurale de cette formation.

Ces schistes à blocs sont tout à fait comparables à ceux du col d'Allos ou d'autres points des nappes de l'Ubaye; or il ne fait pas de doute que ces schistes terminent là les séries nummulitiques subbriançonnaises, voire briançonnaises.

Si on leur donne la signification que leur attribuent les auteurs italiens, on est conduit à modifier sensiblement le schéma classique de la genèse des Alpes entre Pelvoux et Argentera :

A. le bassin de sédimentation des grès d'Annot de l'Ubaye a été envahi et comblé presque d'un seul coup par un olisthostromè qui a interrompu le processus normal d'apport et de sédimentation de la phase détritique grossière (quartzo-feldspathique) des grès;

B. l'époque de cette « invasion » ne saurait que se situer à la fin de l'Éocène ou au début de l'Oligocène, suivant l'âge qu'on donne aux grès d'Annot;

C. cet olisthostrome ne pouvant provenir que de domaines plus internes, il est probable qu'il a interrompu, à la même époque (ou immédiatement avant), la sédimentation des flyschs subbriançonnais et briançonnais. Il est donc logique de trouver une couverture de schistes à blocs sur la plupart de ces flyschs, ce qui tend à se vérifier progressivement. Or ces flyschs se sont montrés micro-fossilifères jusqu'à leur sommet; étant donné qu'il est probable que la mise en place de l'olisthostrome a dû s'effectuer instantanément à l'échelle de temps géologique, comme pour la nappe prérifaine en Afrique du Nord, on peut ainsi espérer une solution indirecte au problème irritant de l'âge des grès d'Annot, dont l'interruption serait synchrone de celle des flyschs internes;

D. il est encore prématuré d'envisager avec certitude quelle était la nappe (ou les nappes ?) qui déclenchait ou repoussait ce nuage turbide. Les seules indications en ce domaine nous sont données par l'échantillonnage des blocs, par la présence d'une pseudo-couverture de flysch néo-crétacé sur le Subbriançonnais et par l'inventaire des conglomérats de certains bassins oligocènes subalpins.

Les données fournies par les blocs clastiques sont encore trop fragmentaires pour être décisives; on note toutefois que les seuls d'entre eux à renfermer de la microfaune sont des faciès gréseux ou microbréchiques qu'on peut dater du Sénonien et exceptionnellement du Paléocène; ces faciès sont les mêmes que ceux du flysch à Helminthoïdes associé en pseudocouverture aux unités subbriançonnaises.

En ce qui concerne cette pseudo-couverture, il paraît établi qu'en quelques rares points privilégiés son contact tectonique basal cède la place à un contact de resédimentation originel resté intact, par l'intermédiaire de schistes à blocs reposant sur le flysch nummulitique (par exemple au Sud des Séolanes, sur le chemin GR 6 de Plan Bas au Pas de Gemette, à 2100 m d'altitude); ce flysch pourrait donc représenter la nappe ou l'une des

nappes recherchées, et il en faudrait découvrir au moins un témoin dans le revêtement de schistes à blocs des grès d'Annot.

Enfin, quant aux conglomérats de l'Oligocène inférieur (Sannoisien ou Stampien ?) de Barrême, auxquels se rapporte l'allusion précédente, et qui contiennent des galets de roches intra-alpines, indiquant que des nappes étaient déjà en cours d'érosion à cette époque, il semblerait qu'il n'y ait jamais été trouvé de roches sûrement subbriançonnaises ou briançonnaises, comme du marbre de Guillestre par exemple, qui abonde dans les conglomérats pontiques du bassin de Valensole. Au contraire, ce sont des Radiolarites, des roches vertes, des calcaires à Helminthoïdes, des calcaires très fins à patine blonde et des grès variés qui tous peuvent être identifiés comme piémontais, au sens le plus large.

Cet argument est certes négatif, mais on est tenté d'en déduire qu'au Stampien, seule une vaste bavure de matériel piémontais était en proie à l'érosion : flyschs étalés jusqu'aux grès d'Annot du côté externe, dorsale à roches vertes du côté interne. C'est seulement après un laps de temps suffisant pour que soient érodés tous les termes de la série autochtone jusqu'à l'Oxfordien, dans les environs d'Embrun et de Barcelonnette, que se sont avancées, au cours du Miocène, suivant les idées de J. Debelmas [1963 ([3])], les nappes qu'on voudrait qualifier de « *nappes à sec* » par opposition aux « *nappes humides* » plus anciennes et jusqu'ici inconnues.

Dans cette optique, le flysch noir de la Cayolle et de la Bonnette pourrait être qualifié de « *néo-autochtone* ». N'étant pas non plus un flysch tel que le conçoivent la plupart des spécialistes en cette matière, cette série se verrait qualifiée de « *formation d'invasion* », sans préjuger du mécanisme et de la profondeur du milieu où s'effectue cette invasion.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) C. Kerckhove, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1952.

([2]) C. Sturani et C. Kerckhove, *Travaux du Laboratoire de Géologie*, Faculté des Sciences de Grenoble, 39, 1963, p. 218.

([3]) J. Debelmas, *Ibid.*, p. 125-170.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

GÉOLOGIE. — *Corrélations stratigraphiques dans l'Albien et le Cénomanien de la Zone sud-pyrénéenne et de la couverture de la Zone primaire axiale dans les Pyrénées centrales.* Note (*) de M. **Pierre Souquet**, transmise par M. Marcel Casteras.

A la suite des travaux de M. Dalloni ([1]) et de P. Misch ([2]) et grâce à des observations nouvelles nos connaissances sur l'Albien et le Cénomanien du versant sud des Pyrénées centrales sont assez complètes pour permettre une synthèse stratigraphique dont je me propose d'exposer les traits essentiels.

C'est à l'Est du massif du Turbón, aux environs de Bonansa, que la stratigraphie de l'Albien et du Cénomanien sud-pyrénéens a été le plus finement analysée. Dans cette région la série secondaire sud-pyrénéenne qui est reployée, au Sud de la Zone axiale, dans le synclinal d'Alins et dans l'anticlinal de las Aras ([2]) comporte des grès rouges du Permo-Trias, puis des argiles du Keuper, des calcaires et des marnes du Lias, des dolomies du Jurassique, des calcaires de l'Urgo-Aptien et des marnes de l'Aptien supérieur; au-dessus de ce dernier niveau, marin et bien daté par des faunes de Rudistes, s'observe la succession détaillée suivante :

a. Poudingues siliceux, à éléments de quartz, quartzites et lydiennes dont la taille varie de 1 à 10 cm. Ils renferment des croûtes ferrugineuses et sont localement associés à des couches ligniteuses (5 à 10 m);

b. Grès siliceux, blancs ou rouille, à restes charbonneux; ils deviennent de plus en plus fins vers leur partie supérieure, où des bancs calcaires et limoniteux fournissent des Orbitolines (30 à 80 m);

c. Calcaires très ferrugineux et glauconieux, à Orbitolines, formant une assise discontinue dans laquelle M. Dalloni a découvert, à la Selva de Bonansa, une riche faune du Vraconien (10 m au maximum);

d. Calcaires gréseux et limoniteux, bruns ou roux, à grandes Orbitolines plates associées à de nombreux débris d'Échinodermes (20 m environ);

e. Calcaires organo-détritiques, à Caprines et Préalvéolines du Cénomanien, admettant des intercalations marneuses à Oursins (10 à 30 m);

f. Calcaires à grain fin, à Fissurines et *Globotruncana* du Cénomanien supérieur ou du Turonien (30 m environ).

Les poudingues siliceux (*a*) et les grès à restes charbonneux ou à Orbitolines (*b*) qui s'intercalent entre des formations de l'Aptien supérieur et du Vraconien relèvent de l'Albien. Les termes succédant au Vraconien (*c*) représentent le Cénomanien qui est constitué, à sa base par des calcaires à grandes Orbitolines plates (*d*), dans sa partie moyenne par des calcaires à Préalvéolines (*e*) et à sa partie supérieure par des calcaires à Fissurines (*f*).

Il m'a été possible de préciser l'extension, les modifications et les relations de chacun de ces niveaux de part et d'autre de cette coupe de référence. Mes observations seront rapportées, pour chaque niveau, à partir de

Bonansa, dans l'ordre suivant : d'abord vers l'Ouest, dans la Zone sud-pyrénéenne jusqu'à sa terminaison dans le massif du Cotiella et, au-delà, dans la couverture de la Zone axiale, aussi bien dans la retombée Sud jusqu'au Pic d'Anie que dans la retombée Nord à proximité des Eaux-Chaudes; ensuite en direction de l'Est, jusqu'au Santa-Fé-d'Orgaña dans la vallée du Sègre. Une conclusion fera enfin la synthèse des données acquises.

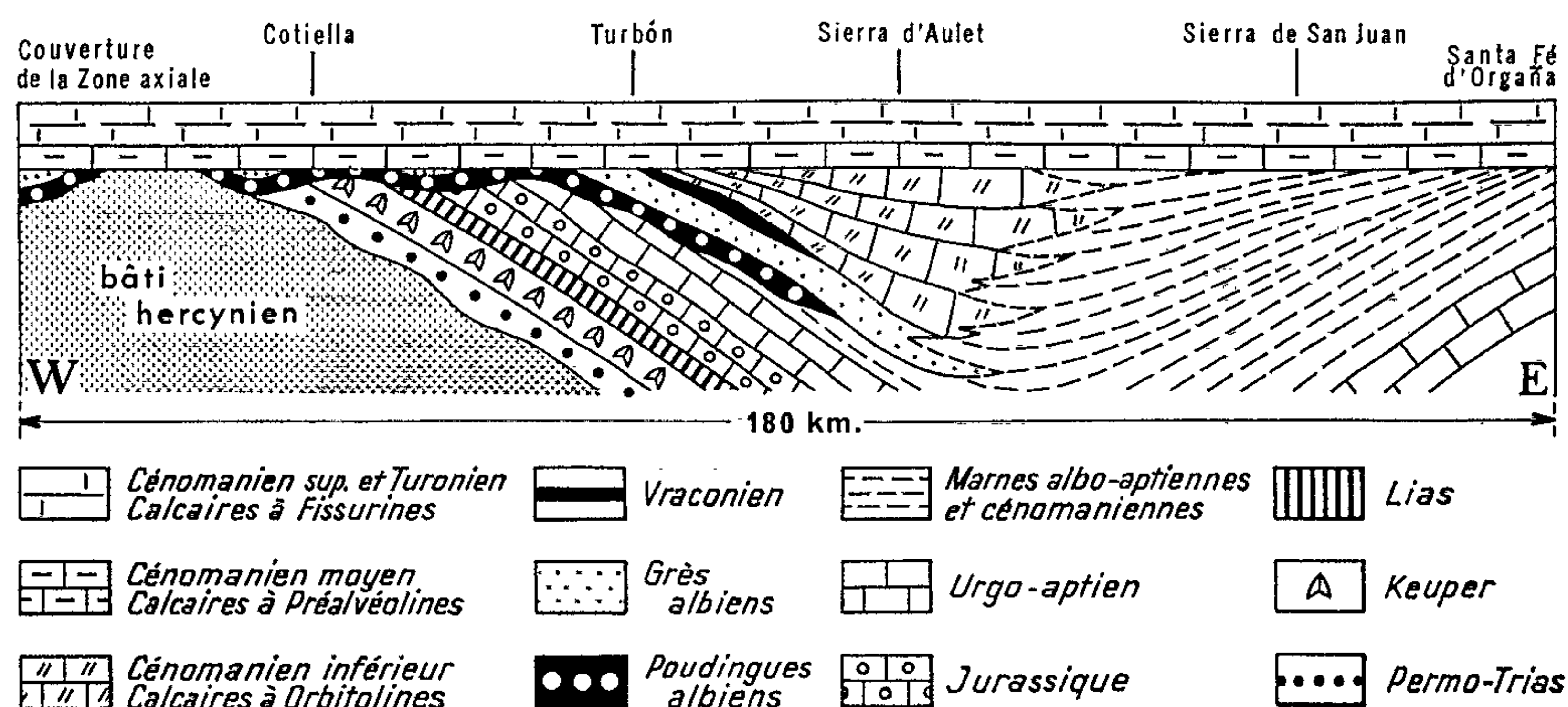
Extension et variations de faciès de l'Albien. — L'Albien dont on connaissait l'existence à l'Ouest de Bonansa jusqu'à la vallée de l'Esera s'étend en réalité au-delà dans le massif du Cotiella et se révèle partout transgressif et même légèrement discordant sur son substratum. Les poudingues siliceux et les grès subordonnés, identifiés à Bonansa sur les marnes de l'Aptien supérieur, reposent en effet, localement avec des pendages ou des directions différents, sur des calcaires urgo-aptiens dans l'anticlinal de las Aras, puis sur des dolomies jurassiques dans le massif du Turbón et la Sierra de Baciero, enfin sur des argiles du Keuper en divers points du massif du Cotiella (rive droite de l'Esera, col d'Aibon, Salinas dans la vallée de la Cinqueta). Dans ce même massif les poudingues apparaissent aussi sur des grès rouges du Permo-Trias en une assise nettement discordante et d'épaisseur réduite, dans l'affleurement le plus méridional au débouché du barranco de los Neis.

J'ai identifié l'Albien encore plus à l'Ouest, sur le Primaire de la Zone axiale à la base de la série de couverture, sous forme d'une étroite assise discontinue de poudingues et de grès toujours siliceux, ferrugineux ou charbonneux qui s'observent sous le Cénomanien fossilifère à Boucharo et dans le ravin de Chisagües près de Bielsa. L'Albien se retrouve encore, à mon sens, dans la même position, sur le versant nord de la Zone axiale au plateau de Cézy, au Sud-Est des Eaux-Chaudes, où il convient de lui attribuer peut-être des poudingues siliceux sombres rapportés jusqu'ici au Permo-Trias ([3]) et, sans aucun doute, des calcaires gréseux à Lituolidés et des schistes à restes végétaux qui viennent au-dessus et précèdent le Cénomanien fossilifère.

La transgressivité de l'Albien en direction de l'Ouest est ainsi parfaitement démontrée par sa superposition à des terrains de plus en plus anciens jusqu'au Primaire lui-même. Dans tout ce domaine, situé à l'Ouest de Bonansa, l'Albien présente un faciès constant qu'on peut qualifier de « wealdien ». Les poudingues, jaunes ou sombres, sont en effet toujours siliceux, indépendamment de la nature de leur substratum, plus ou moins ferrugineux ou charbonneux, et parfois intercalés avec des grès grossiers en couches entrecroisées. Ils évoquent ainsi des poudingues de démantèlement répartis en une nappe discontinue et peu épaisse au cours d'une phase d'épandage. Les grès, essentiellement quartzeux, charbonneux et parfois très ferrugineux, traduisent encore une décharge considérable

de matériel terrigène; cependant les intercalations à Orbitolines ou à Lituolidés qu'ils comportent à un niveau élevé témoignent d'influences marines, tardives et peut-être épisodiques, dans leur milieu de dépôt.

A l'Est de la région de Bonansa les formations albiennes à faciès wealdien sont rapidement remplacées par des marnes gréseuses noires, riches en Orbitolines, qui succèdent régulièrement aux calcaires urgo-aptiens. Bien caractérisés dans la Sierra d'Aulet, ces dépôts franchement marins et finement détritiques s'intègrent, à partir de la Sierra de San-Gervas, à une puissante série de marnes schisteuses, albo-aptiennes et cénomaniennes, dans laquelle il devient difficile de faire la part revenant à chaque étage.



Extension du Vraconien et du Cénomanien. — L'assise vraconienne et les calcaires bruns du Cénomanien inférieur s'étendent peu à l'Ouest de Bonansa. Les deux terrains sont en effet rapidement débordés par les calcaires à Préalvéolines du Cénomanien moyen qui, largement transgressifs, reposent, déjà dans l'anticlinal de las Aras, sur les grès albiens et vont même plus à l'Ouest recouvrir directement le bâti hercynien de la Zone axiale ([4]).

Le Vraconien n'a pas été identifié à l'Est de Bonansa. Les calcaires du Cénomanien inférieur au contraire prennent dans cette direction de plus en plus d'importance, jusqu'à atteindre une épaisseur supérieure à 1000 m dans la série néritique et subsidente de la Sierra d'Aulet, avant de se fondre plus à l'Est, à hauteur de la Sierra de San-Gervás, dans le monotone complexe des marnes albo-aptiennes et cénomaniennes. La puissance de cette dernière formation, régulièrement surmontée par les calcaires à Préalvéolines du Cénomanien moyen, s'accroît dans la vallée du Flamisell et la Sierra de Boumort; mais elle se réduit ensuite notablement dans les Sierras de San-Juan et du Santa-Fé-d'Orgaña, où l'on voit, à l'Est du méridien de Cabó, les calcaires cénomaniens, ici encore trans-

gressifs, recouper en biseau les assises marneuses, pour reposer sur des terrains de plus en plus anciens en direction de l'Est.

Conclusions. — Les corrélations établies au sein des dépôts de l'Albien et du Cénomanien du versant sud des Pyrénées centrales, ainsi que les relations reconnues entre ces dépôts et leur substratum respectif, conduisent à la synthèse stratigraphique qu'illustre la figure 1.

On constate que le versant sud des Pyrénées centrales correspondait au début du Secondaire à un bassin de sédimentation limité à l'Ouest par un relief hercynien rattaché à la Zone axiale. Le domaine marin a été amené à son extension minimale durant l'Aptien. Par la suite le centre du bassin s'est révélé subsident avec sédimentation continue de puissantes et monotones séries marines. Sur la bordure occidentale, au contraire, se manifeste une coupure entre l'Aptien supérieur marin et l'Albien à faciès wealdien, transgressif vers l'Ouest sur un substratum jusqu'alors émergé. Bien que localement soulignée par une discordance, cette coupure me paraît traduire, plutôt que de véritables plissements, une surélévation d'ensemble du massif primaire par rapport au bassin subsident. Cette rupture d'équilibre a provoqué une reprise d'érosion, génératrice des dépôts terrigènes de l'Albien sur la bordure et les rivages du bassin. Une tendance à l'émersion s'accuse ensuite, traduite par l'intense rubéfaction des dépôts du Vraconien et du Cénomanien inférieur. Un important changement paléogéographique survient enfin avec la transgression générale du Cénomanien qui, par-dessus la Zone axiale, s'étend largement sur le versant sud-pyrénéen, où elle peut être datée avec précision et rapportée au Cénomanien moyen.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) M. Dalloni, *Thèse*, Paris, 1910, p. 203-228; *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 1930, p. 173-193.

(2) P. Misch, *Beitr. Geol. west. Mediterrangeb.*, n° 13 (*Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys.*, K. 1, III F., H. 12, 1934, p. 15-26).

(3) R. Mirouse, P. Souquet et Y. Ternet, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 109.

(4) P. Souquet, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 209-210.

(Laboratoire de Géologie
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.)

GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *Sur les forces géologiques.*
Note de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Considérons, sur un globe terrestre, les dernières chaînes de montagnes et les arcs insulaires, avec leur cortège de volcans et de foyers sismiques. Deux zones de grande activité géologique frappent à la fois par leur continuité et leur extension : il s'agit, d'une part, des domaines instables allant de la Méditerranée et des Alpes à l'Himalaya et l'Insulinde et, d'autre part, de la fameuse ceinture du Pacifique. Ces deux ensembles — que j'appellerai alpin et pacifique — ont été reconnus depuis longtemps. Mais ils continuent de poser le problème des forces géologiques, objet de cette Note.

Ma première remarque concerne les plis du système alpin à l'Ouest du dispositif, en Espagne et au Maroc. Les cordillères bétiques et le Rif bordent les deux côtes de la Méditerranée mais ces montagnes ne se prolongent pas, sous l'océan Atlantique, par des rides sous-marines; elles n'ont aucune relation avec les reliefs immergés situés, plus à l'Ouest, entre Madère et Lisbonne. Les chaînes bétique et rifaine s'incurvent au contraire l'une vers l'autre pour se raccorder vers Gibraltar et constituer ainsi un seul ensemble orographique dessinant une épingle à cheveux. Le système alpin a, de ce fait, une *extrémité occidentale fermée.*

A l'Est, les données géologiques sont différentes. Si, en effet, l'arc de la Sonde se trouve dans le prolongement des plis de Birmanie et de l'Himalaya, il aboutit au domaine des perturbations pacifiques pour former avec elles un ensemble indivisible. Il y a, par exemple, des relations tectoniques certaines entre Mindanao et Célébès; mais, d'autre part, on ne peut pas séparer par une limite non conventionnelle la presqu'île de Macassar de Lombok ou Florès, à l'Est de Java. Le cas des Moluques est analogue : l'archipel appartient, dans sa moitié nord, au secteur instable de la Nouvelle Guinée; mais, au Sud, les îles de Boeroe et Ceram constituent l'extrémité recourbée de la guirlande de la Sonde. Pour compliqué qu'il soit, le grand archipel Malais est un tout. Il est une zone de passage et de transition entre nos deux systèmes alpin et pacifique et permet ainsi de les réunir dans un très vaste ensemble de déformations intéressant les divers continents. Autrement dit, les chaînes du système alpin subissent une *bipartition* en Indonésie pour se confondre ensuite avec les chaînes pacifiques.

Si donc les grandes régions actives du monde forment un ensemble continu, nous pouvons leur associer un champ de forces également continu. Mais à la condition expresse de considérer provisoirement ce champ comme une propriété de l'espace indépendante du temps et n'impliquant ainsi que la direction et le sens des efforts tectoniques. Il est commode de

matérialiser un tel champ par des courbes perpendiculaires aux forces géologiques, c'est-à-dire parallèles aux axes des plissements ou des déformations. Ces courbes seront les directrices du champ et nous allons, d'emblée, en tracer une aussi proche que possible des perturbations géologiques majeures.

Partons des Philippines. Notre directrice de base va faire le tour du Pacifique selon l'itinéraire approximatif suivant : Japon, Aléoutiennes, cordillères ouest des deux Amériques, presqu'île antarctique de Palmer, Terre Victoria, Nouvelle Zélande, Salomon et Nouvelle Guinée. Ensuite, la courbe ne se boucle pas en rejoignant les Philippines. Mais il faut, au contraire, prolonger ses deux extrémités libres vers les grandes chaînes asiatiques. C'est la seule manière, en effet, de tracer une directrice continue tenant compte à la fois de l'implantation réelle des zones orogéniques et de leur association dans un système unitaire et fermé. Nous obtenons ainsi, à partir de l'archipel Malais et plus à l'Ouest, une courbe ayant deux branches plus ou moins rapprochées et parallèles, branches qui vont se poursuivre sur toute la longueur du dispositif alpin : Birmanie, Himalaya, Iran, Asie Mineure, Balkans, Alpes et Afrique du Nord, etc. Finalement, après le Rif et les cordillères bétiques, ces deux branches vont se raccorder tout naturellement l'une à l'autre en épousant les contours mêmes de l'arc de Gibraltar.

Les analyses tectoniques mettent en évidence des mouvements « tangentiels » dans les régions montagneuses. Nous devons donc associer, à la courbe qui vient d'être définie, des forces horizontales ou, plus généralement, des forces ayant une composante horizontale importante. Mais, dans le cas d'un champ continu, le sens de telles forces restera constant tout au long d'une directrice du champ. Et, de ce fait, les régions traversées par les deux branches opposées et voisines d'une même directrice seront soumises à des forces contraires, pouvant être *a priori* convergentes ou divergentes. Or, si nous prenons l'Himalaya par exemple, il est bien évident que les phénomènes constatés résultent de compressions formidables de l'écorce terrestre — et non pas de distensions. Ce qui implique, pour une directrice quelconque du champ, l'association de forces constamment dirigées vers l'intérieur de cette courbe fermée. En particulier, les forces développées en bordure du Pacifique s'exerceront en direction de l'océan — et non pas vers les continents asiatique ou américains.

Le champ de forces associé aux grands plissements mondiaux ne saurait être enfermé dans un espace relativement étroit, limité aux seules chaînes de montagnes alpines ou pacifiques. Il convient de l'élargir et, donc, de tracer autour de la directrice déjà définie d'autres courbes parallèles et supportant des forces de même sens. Or une telle construction permet d'inférer l'existence de zones de distension tectonique, équilibrant en quelque sorte les zones orogéniques. Soit, par exemple, l'Atlantique entre

l'Amérique centrale et les régions hispano-marocaines. Les courbes directrices dessinées à l'Ouest de la Méditerranée viennent affronter celles qui enveloppent à l'Est les cordillères américaines et, comme ces courbes sont respectivement liées à des forces s'exerçant vers l'Est et vers l'Ouest, le milieu de l'océan est sollicité par des efforts contraires et divergents.

On observe de la même manière, en développant le champ de forces sur un globe terrestre, que tout un ensemble de régions doivent être sous l'influence d'efforts de distension. Je cite l'océan Arctique, à mi-distance de la Méditerranée et des Aléoutiennes; l'Atlantique sud entre la Terre de Feu et l'Asie Mineure; l'océan Indien entre l'Himalaya et les chaînes antarctiques; le domaine situé au Sud de l'Australie, entre la Terre Victoria et l'arc de la Sonde. Il y aurait, en définitive, une aire continue de répulsion tectonique allant de l'Arctique au Sud-Est de l'océan Indien — et ceci en passant par l'Atlantique et par un secteur situé quelque part au Sud de l'Afrique. Or ce concept, déduit finalement de la seule position des chaînes mondiales, rendrait compte des disjonctions continentales de Wegener, qu'il s'agisse de la séparation des Amériques et du Vieux Monde, ou de la dissociation de l'Afrique méridionale, de l'Australie et de l'Antarctique.

Si la notion très simple d'un champ de forces unitaire permet d'établir une parenté directe entre les grandes compressions tectoniques et l'écartèlement probable des principaux domaines continentaux, il y a lieu, semble-t-il, de faire un pas de plus et d'aborder le problème des forces internes de la planète. Il n'est pas possible, en tout cas, de concevoir un champ terrestre strictement limité à une surface sous-crustale. Si notre champ est réel, il doit avoir de l'épaisseur et descendre vers le centre du globe. Mais, en même temps, la nécessité d'avoir un système aussi continu en profondeur qu'il l'est en surface exige que les lignes de forces convergentes descendent plus ou moins bas et finissent par se confondre avec d'autres lignes de forces, ascendantes elles, qui donneront en surface les zones de divergence ou de disjonction tectonique. Finalement, nous arrivons à l'image d'un champ de forces annulaire, inscrit dans la sphère terrestre entre sa croûte superficielle et ses régions centrales, champ unitaire intéressant les divers continents et ayant comme particularité essentielle une énorme échancrure dans la zone des forces descendantes. Et c'est précisément cette échancrure qui rendrait compte de tout le dispositif alpin, depuis Gibraltar jusqu'à l'archipel Malais.

Il serait nécessaire, avant de conclure, de faire de nombreuses remarques. Mais je m'en tiens à quelques points.

La question du Pacifique n'a pas été envisagée.

Les mouvements des continents modifient leurs positions relatives par rapport au champ de forces interne, tout en détériorant les plissements de l'écorce déjà réalisés. Par exemple, la répulsion vers l'Est de l'Afrique

et l'Europe peut être responsable de certaines complications du domaine méditerranéen.

Les analyses tectoniques doivent prendre en considération l'hétérogénéité de l'écorce. Je pense, en particulier, aux déplacements de blocs « cratoniques » rigides dans un domaine fragile.

Une faille océanique, en relation probable avec une aire de distension, peut aller recouper une zone de perturbations orogéniques. Le cas me semble réalisé au Sud de la Nouvelle Zélande, sur le tracé d'une grande fracture sous-marine arrivant de l'océan Indien.

Malgré tout, le champ proposé ici, avec sa forme annulaire, paraît s'harmoniser avec de nombreux faits : plissements majeurs, failles océaniques, données paléo-climatiques ou paléo-magnétiques, volcans, tremblements de terre, etc.

Je rappelle, bien entendu, qu'il n'a été tenu aucun compte du déroulement des évènements dans le temps. Or, comme les déformations principales des grandes chaînes mondiales n'ont pas été synchrones, notre champ unitaire de structure définie constitue, dans la meilleure perspective, la représentation approximative et figée d'un processus en évolution permanente. Mais pourtant, le fait d'expliquer les diverses disjonctions continentales de Wegener grâce à la seule notion d'un champ de forces continu, défini à partir des montagnes, ne saurait être une pure coïncidence. Le mécanisme générateur des forces géologiques paraît bien avoir une forme relativement simple : celle d'un *anneau entaillé par une grande échancrure*. Il resterait à préciser, à l'aide de données sismiques ou autres, la structure et l'implantation exactes du champ actuel — et, aussi, ses particularités.

(Laboratoire de Géologie du Collège de France, Place Marcelin Berthelot, Paris.)

STRATIGRAPHIE. — *Les découvertes, dans le Dogger du Maroc, de faunes d'Ammonites de la province arabique à* Ermoceras : *historique, localisations et répartition paléogéographique.* Note (*) de M. **Renaud du Dresnay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Depuis 1950, une douzaine de gisements fossilifères contenant des Ammonites de la province arabique à *Ermoceras*, genre décrit par H. Douvillé en 1916, ont été trouvés dans les couches du Bajocien supérieur de la partie orientale du domaine atlasique marocain. La répartition des gisements actuellement connus fait apparaître deux sillons se plaçant de part et d'autre des Hauts-Plateaux marocains (Meseta oranaise).

Le genre *Ermoceras*, créé par H. Douvillé en 1916 (2) pour des ammonites du Jbel Moghara (J. Arroussieh, près de l'isthme de Suez) recueillies par J. Couyat-Barthoux (1), comprenait à l'origine les espèces *E. deserti*, *E. elegans*, *E. mogharense* et *E. inerme*, faune parfois improprement appelée « faune du Sinaï » qui, on le sait, est formé de granite. La coupe du J. Moghara a été revue en 1942 [*in* Arkell (3)], tandis que de nouvelles récoltes étaient faites en 1940 en Arabie (J. Tuwaiq) et décrites en 1952 par W. J. Arkell, R. A. Bramkamp et M. Steineke (3) : les deux sous-genres *Telermoceras* et *Kosmermoceras* furent alors distingués; ces ammonites provenant de la partie supérieure de la « lower Dhruma formation » ont été attribuées au Bajocien moyen (zone à *humphriesianum*, sous-zone à *blagdeni*), par leur association avec *Stephanoceras* cf. *psilacanthus* Wermbter, *Teloceras* cf. *labrum* Buckm., *Normannites* cf. *orbignyi* Buckm.

La découverte (1951), par MM. Bourgeois et Escale-Benedeyt, de cette faune à *Ermoceras* en Algérie, à la frontière marocaine (J. Souigha d'Aïn-Sefra et J. Guettaï de Forthassa-Rharbia), a été signalée en 1953 par W. J. Arkell et G. Lucas (4), qui ont cité *E. deserti* Douv. et *E. runcinatum* Ark., avec d'autres ammonites de la zone à *subfurcatum* (base du Bajocien supérieur).

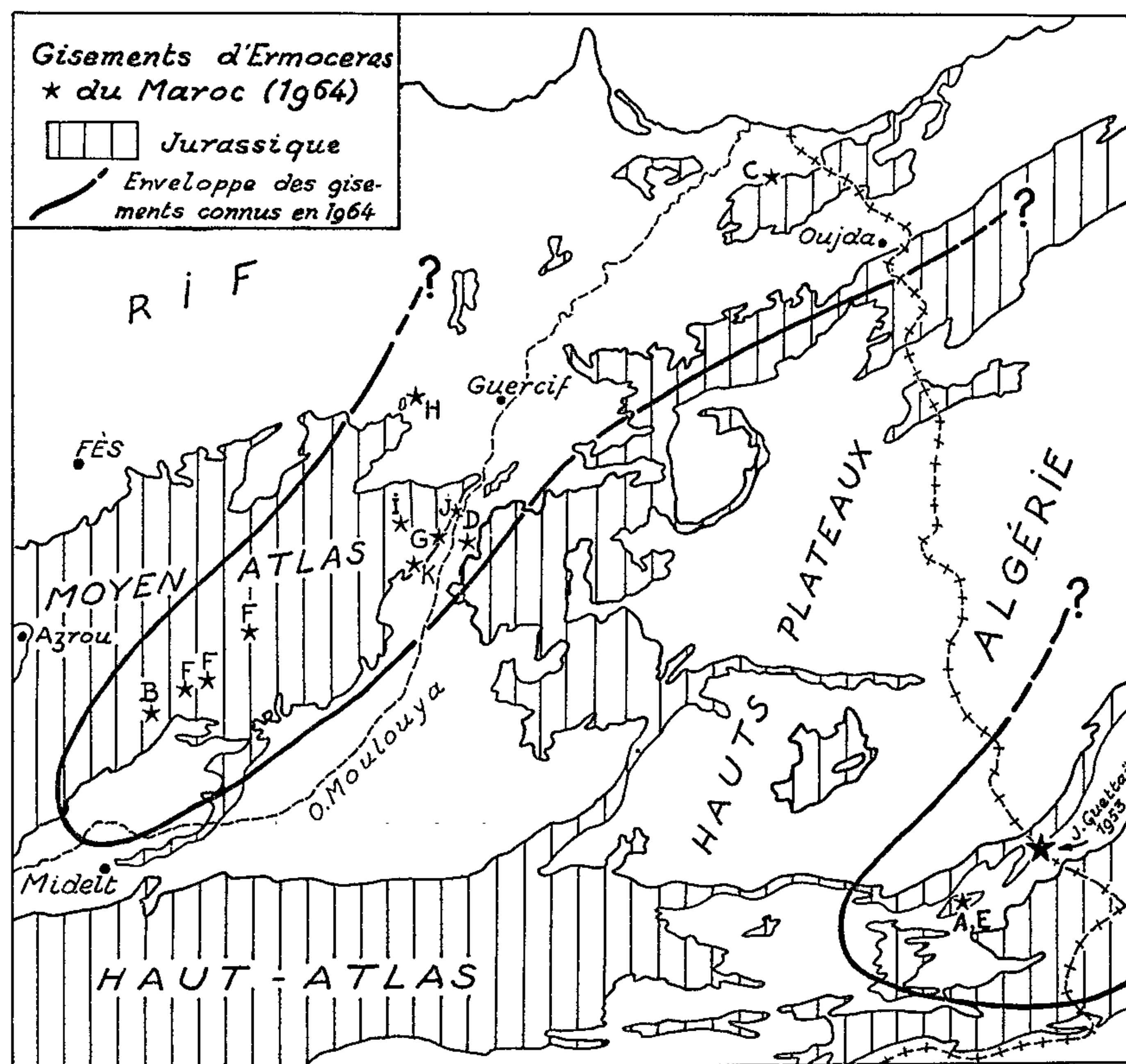
Depuis cette époque (14), plusieurs gisements d'une faune analogue ont été trouvés au Maroc, énumérés ici dans l'ordre chronologique de leur découverte.

A. J. Medouar-el-Kebir, au Sud-Est de Bou-Arfa : en 1950, des ammonites pyriteuses de petite taille, recueillies à la base de la coupe (niveau inférieur) ont été d'abord attribuées (G. Termier) à *Morphoceras ocellatum* Buckm. Un examen ultérieur de cette faune par R. Mouterde (*voir* E) devait y révéler en 1960 la présence de *Stephanoceras arabicum* Ark., *Stephanoceras* sp., *Ermoceras* cf. *runcinatum* Ark., *Ermoceras* sp. [(7), (9)].

B. Dans le Moyen-Atlas, une ammonite récoltée par G. Colo en décembre 1951, entre Aït-Kermouss et Arhbalou-Ahellal, et rapprochée d'*Erymnoceras coronatum* d'Orb. [(5), p. 185], a été attribuée en 1957, lors d'un nouvel examen par M. K. Howarth, à *Telermoceras coronatoides*

Douv. ([8]); de la même façon H. Douvillé et J. Couyat-Barthoux avaient d'abord en 1913 rapporté à *Reineckeia anceps* du Callovien ([1]) celles des ammonites du J. Moghara pour lesquelles serait ultérieurement créé le genre nouveau *Ermoceras* [([5]), p. 297].

C. En janvier 1955, dans le Dogger marneux de Tazzarine (Nord des Beni-Snassene), L. Monition a recueilli dans un banc calcaire de nombreuses ammonites parmi lesquelles G. Colo distinguait : *Ermoceras coronatiforme* Ark., *Garantia* sp. voisine de *G. baculata* Qu. (*in* R. Douvillé, 1915),



Leptosphinctes davidsoni Buckm., *Cleistosphinctes cleistus* Buckm. Ce gisement est remarquable en ce que le niveau calcaire est assez proche du sommet de l'Aalénien, sans qu'on puisse actuellement préciser si ce fait est dû à une réduction de la puissance du Bajocien, à une lacune de sédimentation ou au passage d'une faille [([6]), niveau 7 de la coupe A, *fig.* 1, p. 103].

D. Un affleurement isolé au milieu des dépôts quaternaires de la moyenne Moulouya (entre Oued Ouahar et Oued el-Hamar), découvert en 1954 par P. Kuntz et réétudié en 1960, a fourni des exemplaires peu nombreux, mais remarquables par la conservation et la taille, d'*Ermoceras deserti* Douv., *E. splendens* Ark., *E. coronatoides* Douv., associés avec *Leptosphinctes* sp. et des *Cadomites* ([13]).

E. La coupe du Jbel Medouar-el-Kebir, près de Bou-Arfa [([7]), ([9])] a donné en 1958, au-dessus du niveau signalé en A, puis un peu plus à l'Est dans un compartiment abaissé par faille, la faune suivante, déterminée en 1959-1960 par R. Mouterde : *Ermoceras splendens* Ark., *Ermoceras* sp., *Cadomites* aff. *daubenyi* Gemm. Son état de conservation et le faciès de la roche encaissante sont identiques à ceux du Jbel Guettaï, situé à 40 km au Nord-Est. Cette découverte, cependant signalée au Maroc en avril 1960 (légende Carte géologique Bou-Arfa au 1/200 000), a été ultérieurement présentée par G. Choubert [([8]), p. 465] comme une prévision probable.

F. De 1958 à 1960, une dizaine d'exemplaires d'*Erm. coronatoides* Douv. ont été recueillis ([10]) sur le flanc Est du synclinal d'El-Mers (Moyen-Atlas plissé), à la partie supérieure d'une série calcaréo-marneuse épaisse, rattachable à la formation du « calcaire-corniche » du Moyen-Atlas, depuis le col de Souigueur jusqu'à la vallée d'Issouka, sur le prolongement de la cuesta des Aït-Kermouss (gisement B, de G. Colo). Ils y sont associés avec *Echinobrissus orbicularis* Phillips. En outre, un fragment douteux et mal conservé a été rapproché par M. K. Howarth de *Erm.* sp. nov. aff. *mogharense* Douv. [([3]), *pl.* 20, *fig.* 10].

G. De 1958 à 1960, plusieurs gisements d'ammonites du Dogger ont été découverts dans la vallée de la moyenne Moulouya par M. Lorenchet de Montjamont ([11]). L'un d'eux a fourni à Tlet ou Massine (rive gauche de la Moulouya) un fragment non en place d'*Erm.* cf. *mogharense* Douv. (identifié par M. K. Howarth), seul exemplaire de cette espèce actuellement cité au Maroc. Un échantillon d'*Ermoceras* sp. a été aussi signalé à cette époque au Nord de Gouttitir près de Guercif, mais le reste de la faune y étant de niveaux élevés du Dogger (révision postérieure), il paraît douteux que ce genre ait été récolté en ce point.

H. Plusieurs *Ermoceras* ont été mis en évidence en 1963 par M. Benzaquen ([12]) au Dra-Si-Saada, sur le prolongement du Jbel Ouarirt (Moyen-Atlas septentrional), à l'Est de Taza : *E. coronatoides* a été trouvé dans le « calcaire-corniche », et *Ermoceras* sp. à 75 m au-dessus.

I. En 1964, un fragment de *E. coronatoides* a été recueilli, avec M. Benzaquen et R. Médioni, au pied Sud de Choulal (entre Bou-Rached et Bou-Ichardane, Moyen-Atlas septentrional), à une dizaine de mètres environ au-dessus du « calcaire-corniche », avec une abondante faune de *Cadomites* à côtes fines.

J. Un fragment d'*E. coronatoides* a été récolté, avec M. Bouzaquen et R. Médioni, à 10 cm au-dessus du « calcaire-corniche », dans l'excellente coupe du Douar Maanane (rive gauche de la Moulouya), signalée par M. Lorenchet de Montjamont ([11]).

K. Un petit fragment de la même espèce a été en outre trouvé, à environ 50 cm au-dessus du « calcaire-corniche », dans la coupe de l'anticlinal de Fekkous, situé plus au Sud, en piedmont du Moyen-Atlas (rive gauche de la Moulouya).

Si l'on trace l'enveloppe de ces gisements, on constate que deux « provinces » apparaissent (7) :

— une « province » du Haut-Atlas oriental, s'étendant en Algérie dans l'Atlas saharien, et où ont été signalées les premières découvertes de faunes à *Ermoceras* en Afrique du Nord;

— une « province » de la vallée de la basse et moyenne Moulouya, qui se prolonge au Sud-Ouest dans le Moyen-Atlas plissé.

Ces deux « provinces » se trouvent de part et d'autre du domaine des Hauts-Plateaux (seuil?), sur lesquels ces faunes n'ont pas été signalées. La question n'est pas tranchée de savoir si ces « provinces » sont dues au hasard des explorations et des découvertes, ou bien si elles traduisent une réalité paléogéographique correspondant au dépôt de l'assise à *Ermoceras*.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J. Couyat-Barthoux et H. Douvillé, *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 265.

(2) H. Douvillé, *Mém. Acad. Sciences*, 2e série, 54, 1916.

(3) J. W. Arkell, R. A. Bramkamp et M. Steineke, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 236, n° 633, 1952.

(4) J. W. Arkell et G. Lucas, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2257.

(5) G. Colo, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 139, 1956-1961.

(6) L. Monition, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 4, 1962, p. 102.

(7) E. du Dresnay (*in* J. Gabilly), *Coll. Seuils en Géologie* (in *Congr. Soc. sav.*, Poitiers, 1962, p. 874).

(8) G. Choubert et A. Faure-Muret, *Livre en mém. Prof. P. Fallot* (*M. h. sér. Soc géol. Fr.*, 1, 1962, p. 465).

(9) R. du Dresnay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2872.

(10) R. du Dresnay, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, 1963, p. 884.

(11) M. Lorenchet de Montjamont, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 122.

(12) M. Benzaquen, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 190.

(13) R. du Dresnay et P. Kuntz, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 211.

(14) Antérieurement à ces découvertes, un échantillon de la collection du Service géologique du Maroc (lm 8566) provenant du Lias du Jbel Metsila, au Sud d'Oujda, avait été attribué à cf. *Ermoceras mogharense* Douv. Il s'agit très probablement d'un *Phricodoceras* du Lias moyen, vraisemblablement du *Phr. imbricatum* Bettoni *in* Fucini 1908.

(*Service géologique du Maroc, Rabat-Chellah.*)

STRATIGRAPHIE. — *Successions lithologiques et niveaux repères dans le Paléozoïque antécarbonifère de la Sierra de la Demanda (Burgos-Logrono, Espagne).* Note de M. **Michel Colchen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La succession lithologique des horizons supérieurs du Paléozoïque antécarbonifère de la Sierra de la Demanda présente une similitude remarquable avec des niveaux assurant le passage du Cambrien à l'Ordovicien connus dans d'autres régions d'Espagne et de France. Ce fait et la découverte d'un niveau conglomératique permettent d'envisager de nouvelles attributions stratigraphiques, pour des formations qui jusqu'alors étaient généralement rapportées au Cambrien.

Les formations paléozoïques antécarbonifères qui constituent l'ossature de la Sierra de la Demanda sont généralement rapportées par les auteurs [(1), (2), (3)] au Cambrien. En 1942, H. Sampelayo (4) note la présence, dans les niveaux gréso-schisteux des horizons supérieurs, de *Cruziana prevosti* connu dans l'Arenig et soulève ainsi le problème de l'existence de l'Ordovicien. Mais F. Lotze (5), en 1961, rapporte au seul Cambrien l'ensemble de ces formations.

Ayant utilisé, pour tenter d'établir la stratigraphie de ces séries particulièrement peu fossilifères, des critères d'ordre lithologique, je suis amené à faire un certain nombre de remarques portant principalement sur les niveaux faisant suite au Cambrien moyen. La succession observée pour les niveaux inférieurs étant analogue à celle définie par F. Lotze (5), j'en rappellerai brièvement la nature pétrographique.

Succession lithologique (de bas en haut) :

— *Niveau I* : Grès et schistes finement stratifiés, gris bleu, avec de fréquents niveaux de schistes noirs intercalés. Ce sont les *phyllites d'Anguiano*, d'âge algonkien.

— *Niveau II* (250 m) : Formation conglomératique comprenant essentiellement des conglomérats à galets de quartz et quelques galets noirs d'aplite à tourmaline. Au Sud d'Anguiano, on observe un niveau vert sombre lenticulaire et homogène, constitué de chlorite et d'épidote englobant des grains de quartz d'origine conglomératique. Il s'agit vraisemblablement d'un niveau volcanique totalement chloritisé.

— *Niveau III* (500 m) : Grès et schistes alternant, les bancs gréseux présentant fréquemment des lits arkosiques.

— *Niveau IV* (50 m) : Grès, schistes et dolomie finement stratifiés, renfermant de nombreux niveaux minéralisés de pyrite.

— *Niveau V* (70 m) : Calcaire dolomitique et dolomie gris bleu, minéralisés en sidérose et chalcopyrite, prenant par altération une couleur brune, constituant un excellent niveau repère tranchant nettement au sein de séries à dominances grises et vertes.

— *Niveau VI* (100 m) : Calcschistes et schistes troués.

— *Niveau VII* (100 m) : Schistes et grès verts livrant en de nombreux points des Brachiopodes du genre *Lingulella* et des restes de Trilobites, dont un exemplaire assez bien conservé déterminé par P. Hupé comme *Bailiella* cf. *levyi* du Cambrien moyen.

— *Niveaux VIII et IX* (200 à 250 m) : Série homogène de schistes et de grès finement stratifiés de couleur vert gris cendré, avec, interstratifiés dans le tiers inférieur, des niveaux rouges (VIII), correspondant à des schistes fins très limoniteux.

— *Niveau X* (100 à 150 m) : Assise gréseuse en gros bancs, bien marquée dans la morphologie, constituée de grès légèrement feldspathiques à gros grains de quartz et à ciment micacé, présentant des niveaux à stratifications obliques. La couleur dominante est gris blanc, avec des passées vertes et roses. L'ensemble de ces caractères et la présence de façon constante à la base de cette formation de strates riches en *Lingules*, font du niveau X un niveau reprère bien individualisé dans la série paléozoïque.

— *Niveaux XI, XII et XIII :* Épaisse série gréso-schisteuse de caractère flysch, dans laquelle il est difficile de trouver un niveau repère. Le niveau XI d'une puissance de 500 à 600 m est séparé du niveau XIII par une assise (XII) plus gréseuse de grès fins quartzitiques. L'un et l'autre renferment des *Cruziana*; le plus beau gisement connu est situé du kilomètre 100 de la route Mansilla-Anguiano. Ceci était considéré jusqu'à présent comme le niveau stratigraphiquement le plus élevé du Paléozoïque antécarbonifère; or, j'ai pu compléter cette série, dans un secteur géographiquement limité aux crêtes situées entre le Portillo de Necutia (1900 m) et le Pico de Salineros (2 000 m), par la succession suivante :

— *Niveau XIV* (150 à 200 m) : En continuité avec le flysch gréseux sous-jacent, viennent des grès micacés alternant avec d'épais niveaux schisteux, passant vers le haut à des schistes vert jaune très finement stratifiés.

— *Niveau XV :* Les conglomérats des crêtes. Cette formation débute par un conglomérat à petits galets de quartz noyés dans une matrice abondante allant du silt grossier au grès très fin, et se poursuit par des niveaux très riches en galets dont la taille varie de quelques millimètres à plusieurs centimètres. Il n'y a pas de classement net; certains niveaux présentent une hétérométrie des galets, les plus gros étant généralement arrondis et les petits anguleux, d'autres sont plus homogènes, avec des passages latéraux de l'un à l'autre. Au sein même et à la partie supérieure de cette formation, s'observent des passées gréseuses mieux stratifiées.

Ces conglomérats semblent faire normalement suite au flysch des niveaux XI à XIII; l'ensemble étant replissé en étroits synclinaux et anticlinaux, il n'est pas possible de dire s'il existe ou non une faible discordance entre l'un et l'autre. Il faut cependant noter que dans le secteur du Salineros, il y a 1000 m de flysch sous ces conglomérats, alors que, plus à l'Est, dans une région où ils n'affleurent pas (ont-ils été enlevés par l'érosion ou ne se sont-ils jamais déposés ?), le flysch a une puissance supérieure à 1500 m. Ce fait traduit une variation d'épaisseur du flysch d'Est en Ouest et peut souligner également le caractère transgressif des conglomérats.

Remarques lithostratigraphiques. — L'ensemble de cette série paléozoïque est rapporté par F. Lotze au Cambrien, dans lequel il distingue, selon la trilogie classique, le Cambrien inférieur, moyen et supérieur. Les preuves paléontologiques actuellement connues ([5]) concernent le Cambrien moyen, et correspondraient à la partie supérieure du niveau VI, au niveau VII, et à la partie inférieure du niveau VIII précédemment décrits. Si les subdivisions établies par F. Lotze pour le Cambrien inférieur et moyen semblent devoir être conservées, d'autant qu'elles se parallélisent avec les niveaux analogues des chaînes ibériques riches en fossiles, les choses sont moins nettes pour les horizons supérieurs pour lesquels il y a lieu de faire un certain nombre de remarques d'ordre lithostratigraphique.

En comparant la succession lithologique des niveaux supra-acadiens de la Demanda avec celles d'autres régions d'Espagne et de France, où les

subdivisions sont clairement précisées par des faunes, on constate une similitude remarquable pour des horizons où précisément s'effectue le passage entre le Cambrien et l'Ordovicien.

1° Dans la Montagne Noire notamment, où dans les monts de Pardailhan, les niveaux situés au-dessus de l'Acadien présentent une succession lithologique assez comparable, P. Hupé (6), Thoral (7) et Sdzuy (8) ont trouvé, dans des couches rouges situées au-dessus de l'Acadien, des Trilobites permettant de les rapporter au Trémadoc inférieur. Dans une Note récente, F. Boyer (9) donne une coupe rappelant celle de la Demanda, dans laquelle il décrit 140 m de sédiments homogènes compris entre l'Acadien supérieur et le Tremadoc inférieur daté (grès à *Euloma*) avec, interstratifiés, des niveaux rouges rappelant le niveau VIII de la Demanda.

2° Dans les Asturies, le passage Cambrien-Ordovicien s'effectue par les « Capas de los Cabos », dans lesquelles F. Radig (10) note la présence de grès à *Lingules*, dont l'équivalent dans la Demanda serait le niveau X.

3° Dans la Sierra Morena (région de Puertollano), E. Bouyx (11) signale la présence de niveaux rouges sous des quartzites à *Cruziana* de l'Arenig.

D'autre part, les grands *Cruziana* trouvés en de nombreux points dans le flysch des niveaux XI et XIII, bien que n'ayant pas une valeur stratigraphique incontestable, n'en constituent pas moins un indice permettant de rattacher ces formations à l'Ordovicien; ils sont, en effet, fréquemment cités dans les grès de l'Ordovicien inférieur de France, d'Espagne et du Portugal.

La formation des conglomérats des crêtes, stratigraphiquement située au-dessus du flysch, pourrait être considérée comme l'écho d'une phase intra-ordovicienne nettement marquée dans la Montagne Noire, comme l'ont souligné Thoral (12) et Gèze (13), connue également dans les Pyrénées : P. Cavet (14), P. Hupé (15) et R. Mirouze (16). F. Radig (10) a, d'autre part, montré que, dans la région de Gijon (Asturies), les « pizarras de Besnerga » (Valentien) reposent directement sur les « Capas de los Cabos » (Tremadoc-Arenig). Enfin, G. Tamain (17) a mis en évidence des mouvements taconiques dans le Sud-Est de la Sierra Morena.

Les faits d'ordre lithologique qui viennent d'être soulignés tendent à rajeunir les horizons supérieurs du Paléozoïque antécarbonifère de la Demanda. Ils suggèrent, en effet, la présence de l'Ordovicien au-dessus d'un Cambrien certain.

(1) W. Schriel, *Die Sierra de la Demanda und die Montes Obarebes Abh. Ges. Wies.*, Gottingen, 1930).

(2) F. Lotze, *Neuer Jb. geol. paläontol., Monatsch.*, Dtsch., 9, 1959, p. 385-391.

(3) *Explicacion de la Hoja de Anguiano (Logrono)*, Madrid, 1960.

(4) H. Sampelayo, *Not. y Com. Inst. geol. y Min. de Espana*, n° 10, 1942.

(5) F. Lotze et K. Sdzuy, *Abh. Ak. Wiss. Lit. Mainz*, Math. nax. Kl., n° 6, 1961.

(6) Renseignement oral communiqué par M. P. Hupé en septembre 1964.

(7) M. THORAL, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 38, n° 192, 1935.
(8) K. SDZUY, *Schak. leth.*, 39, Frankfurt-am-Main, 1958.
(9) F. BOYER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1964 (sous presse).
(10) F. RADIG, *Geol. Rund. Dtsch*, 52, n° 1, 1962.
(11) E. BOUYX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2125.
(12) M. THORAL et B. GEZE, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 891.
(13) B. GEZE, *XXI Sess. Congr. Géol. int.*, XIX, Copenhague, 1960.
(14) P. CAVET, *Bull. Carte géol. Fr.*, 55, n° 254, 1957.
(15) P. HUPÉ, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 253-254.
(16) R. MIROUZE, *Thèse*, Toulouse, 1962.
(17) G. TAMAIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 977.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

TECTONIQUE. — *Phénomènes épirogéniques sur la bordure Sud-Est du Massif Central pendant le dépôt du Trias moyen.* Note (*) de M. **Rouhollah Yazdi**, présentée par M. Jean Orcel.

Le bassin de sédimentation du Trias moyen fut, dès le début de cette période, dans la région comprise entre Privas et Largentière (Ardèche), le siège d'une activité épirogénique très accentuée :

— L'instabilité du fond entraîne alors l'apparition, dans les niveaux dolomitiques, de formations bréchiques (lieux-dits Passe l'Aigle et Adret près Saint-Julien-du-Serres, rive droite de l'Ardèche en face du Vieil Ucel) qui traduisent une accentuation de la pente suivie de glissements et de l'écroulement d'un dépôt mal consolidé; déformation ayant même pu prendre le caractère de phénomènes de slumping dans les terrains compris entre les niveaux marneux de base et les marnes dolomitiques du sommet du Trias moyen (Largentière). On observe dans ces dernières couches, des microplissotements et des stratifications très contournées. En aval de la vallée de la Ligne et sur plusieurs centaines de mètres au-dessus du confluent des ruisseaux du Roubreau et de la Ligne, des plissements, harmoniques ou disharmoniques, ont tous leur axe orienté dans une direction sensiblement Est-Ouest montrant l'existence, au moins locale, de compressions Nord-Sud.

— Dans la région de Largentière des accidents cassants du socle, surélevant une partie du bassin, déterminent la réduction des dépôts à l'Ouest et l'accumulation, à l'Est, de formations salifères subsidentes. A l'Ouest de la faille de Malet et au Nord d'Aubenas l'épaisseur totale du Trias moyen ne dépasse guère 45 m tandis qu'elle atteint 82 m à l'Est. Les formations salifères se rencontrent au Sud - Sud-Ouest (sondage 55-49-1 effectué au lieu-dit La Lauge), puis dans la région de Vopilliaire et se continuent vers le Nord - Nord-Est où des couches de gypse s'intercalent dans les marnes de la base du Trias moyen (galeries des mines de fer de Chaune et sondage 59-53-1 près La Chapelle-sous-Aubenas entre les fermes Costillon et Arbeyre). Le bassin de sédimentation salifère subsidente du Trias moyen était donc orienté Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest ainsi que les dépôts à faciès saumâtre localisés au pied de l'exhaussement de la surface antétriasique; cette saillie, accentuée par une tectonique cassante de même direction, a ainsi, malgré une opinion exprimée au cours de ces dernières années [1], une direction non pas Nord-Ouest - Sud-Est, mais bien Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest. Elle correspond vraisemblablement à une des apophyses de l'importante masse de granite porphyroïde de Saint-Andéol-Largentière orientée elle-même Nord - Nord-Est - Sud - Sud-Ouest.

L'épaisseur des dolomies et des marnes étant constante, l'accroissement de puissance, dû uniquement à l'intercalation des sulfates, souligne le fait que les failles qui disloquent le bassin ont joué pendant la formation même des couches salines.

— Plusieurs sondages implantés près des grandes failles montrent, d'autre part, des fractures (quelques millimètres à plusieurs dizaines de centimètres) remplies ou tapissées par de la calcite blanche bien cristallisée en grandes plages isogranulaires et en scalénoèdres ou par des minerais sulfurés; ces cassures sont dues très probablement au jeu des grandes failles.

Il est possible d'envisager pour les minerais sulfurés deux modes de remplissage : soit des phénomènes hydatogènes, soit une mise en solution de sulfures, dans des eaux atmosphériques de percolation ou de l'eau connée (reste de l'eau contemporaine de la sédimentation), par suite d'une augmentation de température attribuable au jeu des failles.

Les études effectuées sur les caractères minéralogiques et les relations du remplissage avec la roche encaissante orienteraient vers cette dernière hypothèse qui exclut ainsi toute intervention hydrothermale profonde.

— Dans les niveaux calcaires dolomitiques (partie médiane du Trias moyen) de fréquents joints stylolithiques, ayant une longueur de 5 à 10 cm et se présentant, en particulier, sous la forme initiale de « joints en dents de scie », traduisent encore des efforts de compression avec dissolution.

— Enfin, pour expliquer la présence : — de pisolithes siliceux dans les marnes de la base et du sommet du Trias moyen, — l'existence à Largentière dans un niveau calcaréo-dolomitique, d'une zone très fortement silicifiée sur plus de 150 m de largeur et 3 m environ d'épaisseur (rive gauche de la Lozère à 500 m au-dessus du confluent de ce ruisseau avec le Roubreau), — enfin le caractère également siliceux de certaines parties des calcaires dolomitiques de Saint-Julien-du-Serre (sondage 63-63-1 au lieu-dit Jumel), il faut admettre des venues siliceuses contemporaines de la sédimentation et nettement indépendantes des injections quartzeuses plus récentes de la région de Merzolet (Thèse de Doctorat en cours) auxquelles j'ai pu attribuer un âge post-triasique.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(1) F. Foglierini et A. Bernard, *Colloques sur le Trias de la France et des régions limitrophes*, 5, 1961, p. 710.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault.)

PALÉOBOTANIQUE. — *Anatomie comparée et affinités de deux Zygoptéridacées du Carbonifère inférieur.* Note (*) de M. **Jean Galtier**, transmise par M. Louis Emberger.

A l'encontre de ce qui était admis, le phyllophore de *Dineuron pteroides* Renault est caractérisé par une ramification quadrisériée typique. *D. ellipticum* Kidston, espèce précédemment considérée comme voisine, présente au contraire une boucle périphérique très développée et doit être séparée dans un genre nouveau, *Metadineuron*, proche de *Metaclepsydropsis*.

Nous avons récemment [1] pu mettre en évidence chez *Dineuron pteroides* Renault [2], un mode de ramification du phyllophore non encore signalé chez les Zygoptéridacées. Les diverses observations que nous avons réalisées permettent de préciser certains points de morphologie comparée concernant ces Fougères archaïques et nous conduisent à reconsidérer leurs relations taxonomiques.

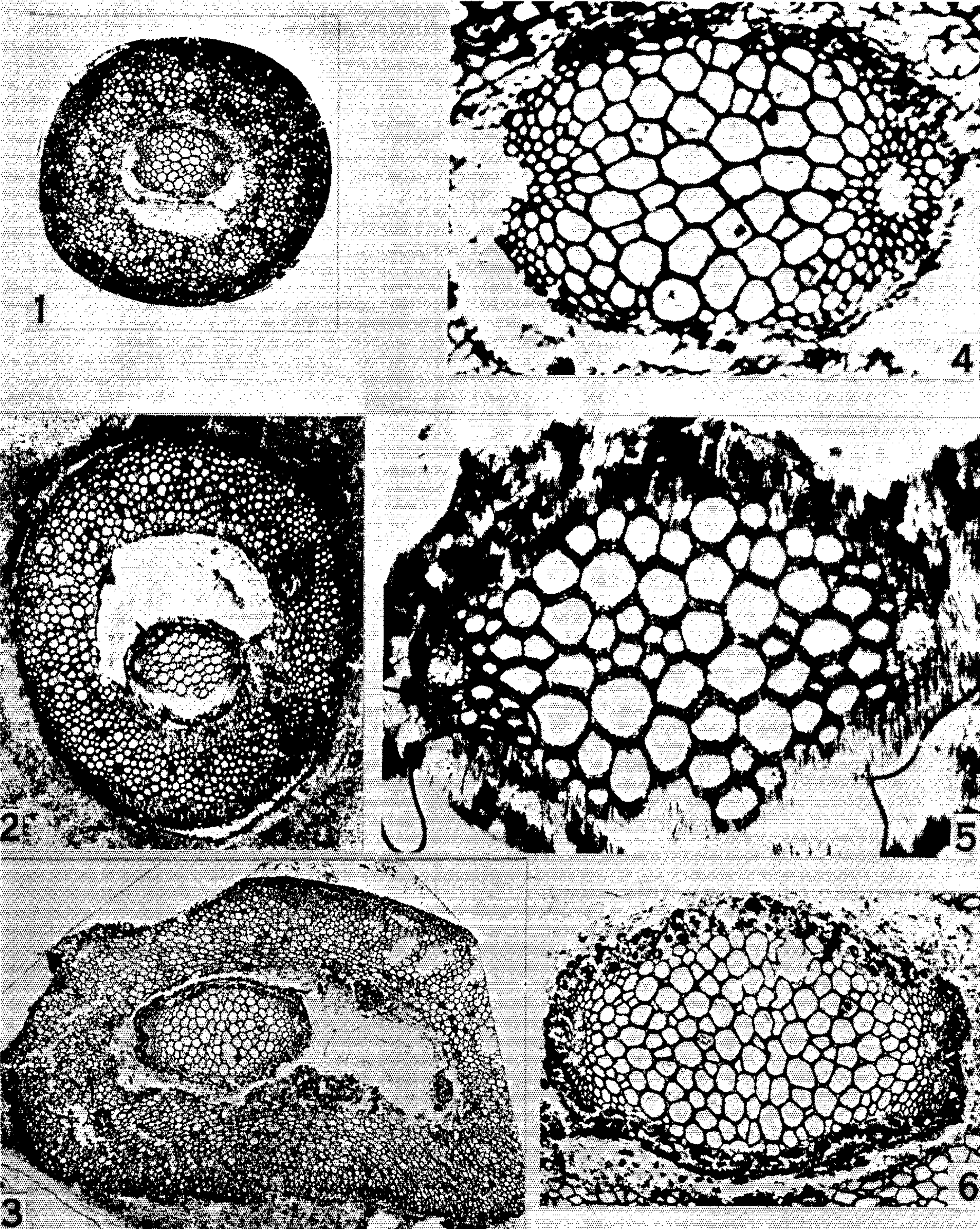
Dineuron pteroides forme β [1] (*pl.* I, *fig.* 3 et 6) présente une ramification strictement quadrisériée : sur le flanc de la stèle, les deux pièces sortantes se forment et sont émises séparément; elles sont de très faibles dimensions par rapport à la stèle centrale; en coupe transversale, leur masse de xylème est en forme d'anneau ou d'arc presque fermé (*pl.* II, *fig.* 13). Chacune se divise très tôt, avant d'aller vasculariser des aphlébies représentant les rachis secondaires réduits (*fig.* 1 D et 2 C).

Dans les spécimens antérieurement décrits et que nous avons distingués comme *D. pteroides* α, le mécanisme d'émission des traces sortantes apparaît sensiblement différent de l'interprétation proposée par P. Bertrand [3]. Le rachis figuré par cet auteur [4] (*pl.* I, *fig.* 2 et 5) montre à un certain niveau de la stèle une boucle ligneuse (*pl.* II, *fig.* 11). En fait, cette boucle, très grêle, ne se détache pas en une lame de xylème représentant les deux traces sortantes soudées, comme il est de règle chez la plupart des Zygoptéridacées. Un peu plus haut, la boucle s'élargit sensiblement en même temps qu'elle s'ouvre à nouveau. Les crochets de xylème, qui limitent alors le sinus polaire, correspondent aux traces sortantes en formation; ils s'écartent l'un de l'autre (*pl.* II, *fig.* 10) et se détachent séparément

Explication des Planches.

Planche I.

Fig. 1 à 3. — Sections transversales du phyllophore (G×20).
Fig. 1 : *Metadineuron ellipticum*; Fig. 2 : *Dineuron pteroides* α; Fig. 3 : *Dineuron pteroides* β.
Fig. 4 à 6. — La stèle du phyllophore.
Fig. 4 : *Metadineuron ellipticum* (G×100); Fig. 5 : *Dineuron pteroides* α (G×100); Fig. 6 : *Dineuron pteroides* β (G×50).


1
2
3
4
5
6

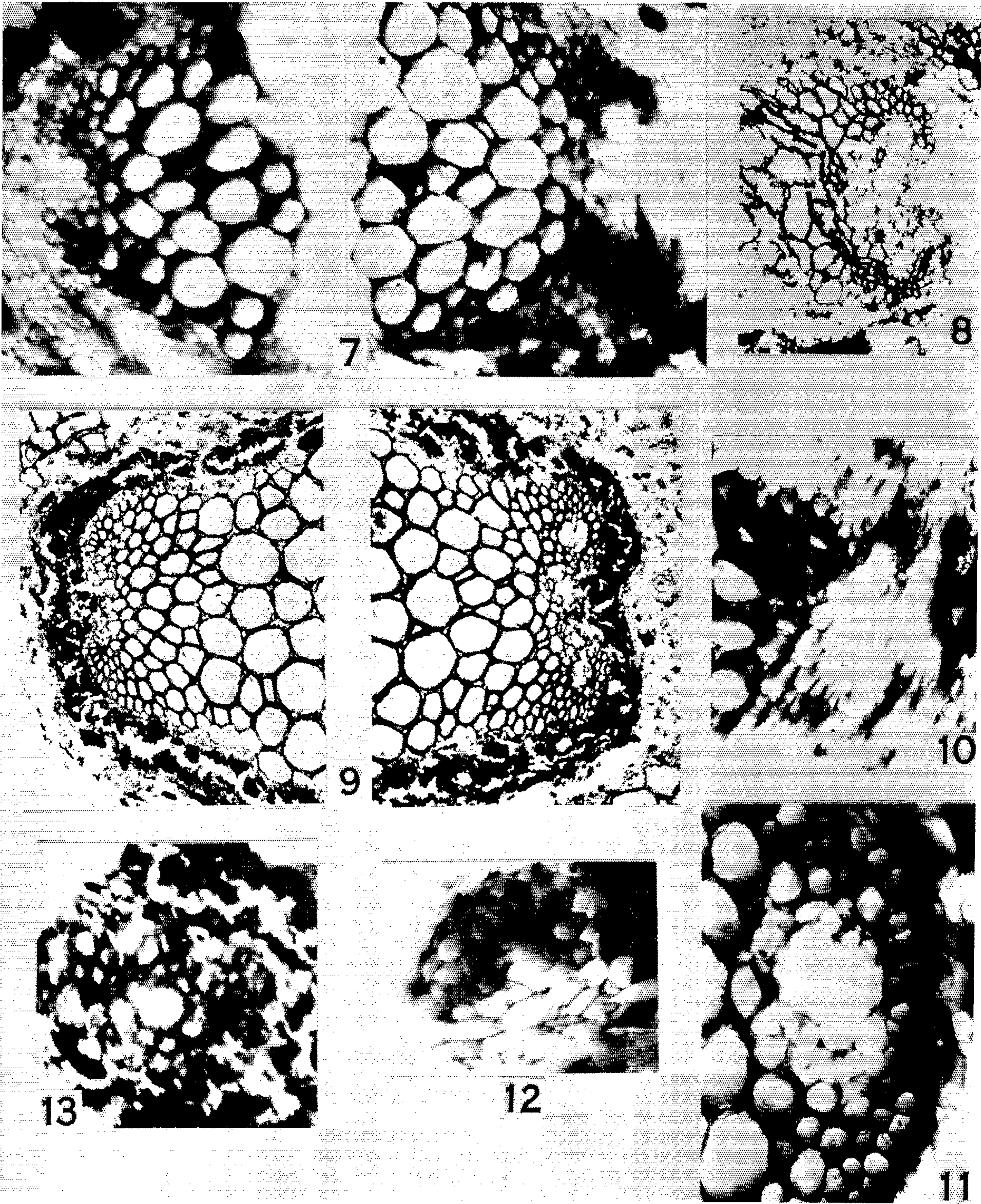

7
8
9
10
11
12
13

Planche II.

Fig. 7. — *Dineuron pteroides*, lame type de Renault : les deux extrémités de la stèle (G × 125).
Fig. 8. — *D. pteroides* α : une extrémité de la stèle montrant un large sinus ouvert (G × 125).
Fig. 9. — *D. pteroides* β : les deux extrémités de la stèle (G × 100).
Fig. 10. — *D. pteroides* α : sur le flanc de la stèle deux pièces sortantes sur le point d'être émises (G × 100).
Fig. 11. — *D. pteroides* α : détail du sinus fermé par une boucle grêle (G × 300).
Fig. 12 et 13. — Traces sortantes isolées (G × 300) chez *D. pteroides* α et *D. pteroides* β.

par la suite (*fig.* 1 C et 2 B). C'est du moins ce qui ressort de l'examen de deux autres sections du même organe, non signalées dans la littérature [5]. Sur la préparation type de Renault [6], la stèle est dépourvue de boucle périphérique (*pl.* II, *fig.* 7) mais elle montre un large sinus ouvert : le spécimen étudié par P. Bertrand présente, à un certain niveau, une structure identique, ce qui permet de relier les deux organes. Dans un matériel récemment récolté, nous avons pu observer des fragments de rachis qui appartiennent indiscutablement à la forme α de l'espèce et dont une extrémité de la stèle montre le large sinus observé sur le type (*pl.* II, *fig.* 8). La reconstitution de la vascularisation de *Dineuron pteroides*

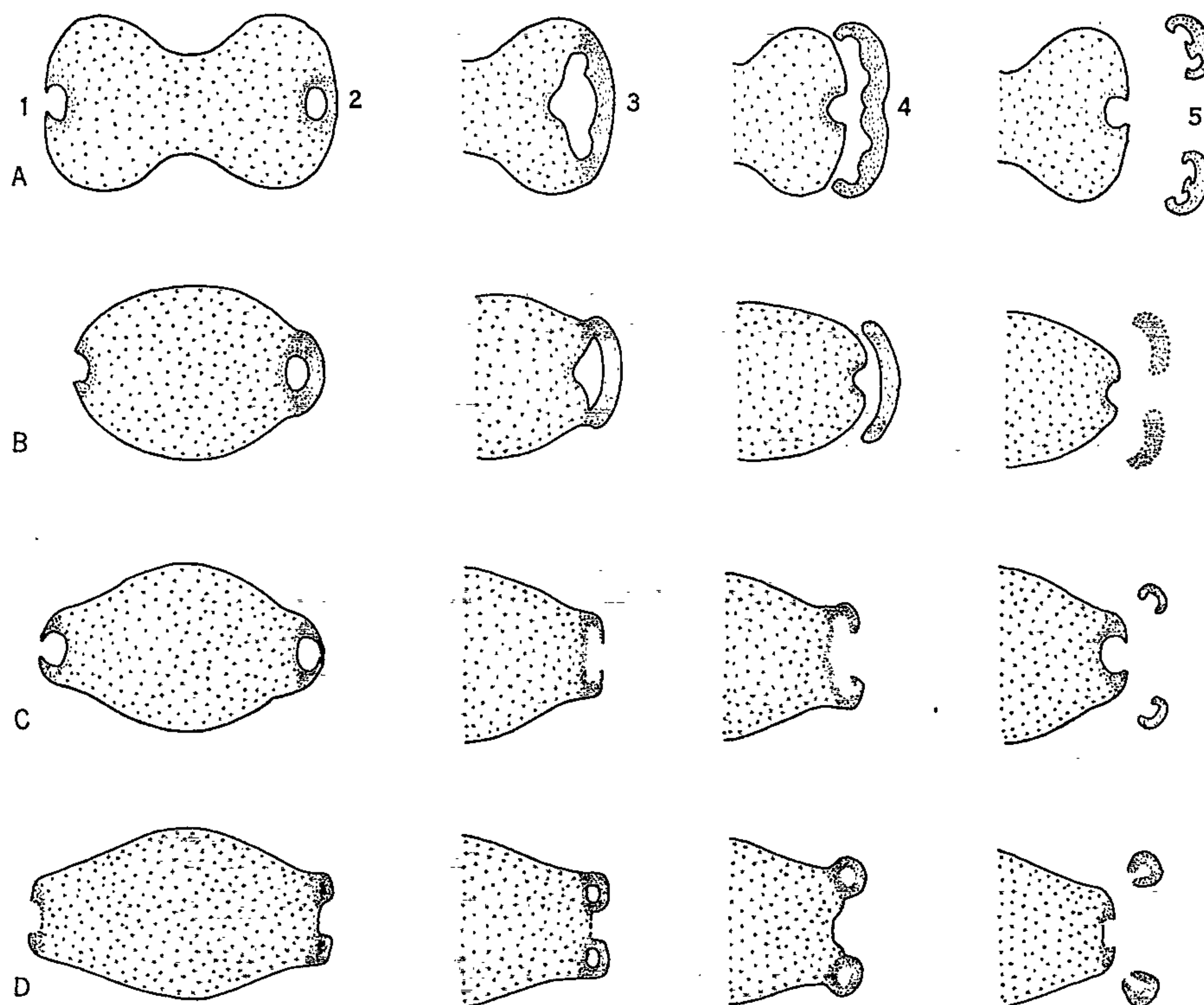


Fig. 1. — Formation et émission d'une paire de traces sortantes par la stèle du phyllophore (1 à 5 : états successifs) :
A, *Metaclepsydropsis duplex*; B, *Metadineuron ellipticum*;
C, *Dineuron pteroides* α; D, *Dineuron pteroides* β.

que nous proposons (*fig.* 2 B) est inspirée de celle réalisée par Posthulus ([7]), mais sensiblement modifiée. Le mode de ramification quadrisérié proprement dit, doit être désormais considéré comme caractéristique du genre *Dineuron*, associé à la structure massive et primitive de la stèle phyllophorale.

En 1908, Kidston avait décrit, comme une nouvelle espèce de *Dineuron*, un phyllophore que nous séparerons dorénavant dans un genre nouveau : *Metadineuron* ([8]). L'unique espèce, *M. ellipticum* nov. comb. (*pl.* I, *fig.* 1 et 4) montre une stèle de type dineuroïde, mais le mécanisme d'émission des sorties est tout à fait semblable à celui de *Metaclepsydropsis duplex* (comparer les figures 1 A et 1 B). La boucle périphérique s'élargit avant

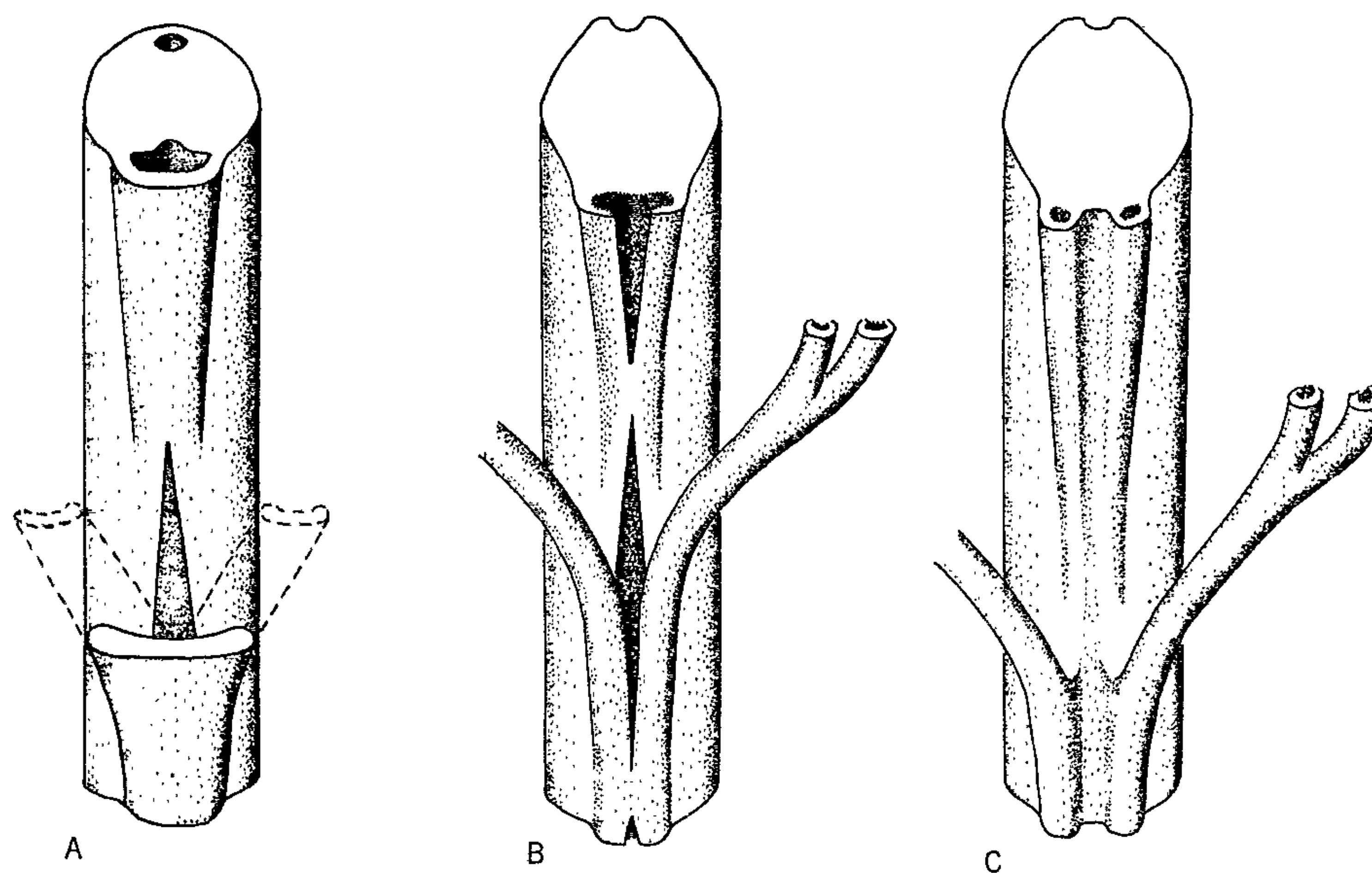


Fig. 2. — Reconstitution d'une portion de xylème du phyllophore chez : A, *Metadineuron ellipticum*; B, *Dineuron pteroides* α; C, *Dineuron pteroides* β.

de détacher un arc de xylème représentant les deux traces sortantes soudées (*voir* aussi *fig.* 2 A). On notera que les rachis secondaires libres n'ont jamais été observés chez *Metadineuron*. Peu après son émission de la tige, la stèle phyllophorale de *Metaclepsydropsis duplex* présente une structure semblable à celle de *Metadineuron ellipticum*. Cela confirme les affinités très étroites que la comparaison des modes de ramification laisse supposer. Un tel rapprochement avait été suggéré dès 1911 par Gordon ([9]). *Metadineuron* appartient au groupe des Zygoptéridacées à boucle temporaire et dichotomie précoce du rachis secondaire : à côté de *Metaclepsydropsis*, *Diplolabis* et *Etapteris*, il occupe la place réservée jusqu'ici au genre *Dineuron*.

Le genre *Dineuron*, tel que nous le définissons désormais ([10]), occupe une place un peu à part. *D. pteroides* présente, pour la première fois chez

les Zygoptéridacées, l'émission séparée de deux pièces sortantes qui s'éloignent en divergeant. Chez certains *Etapteris*, la formation de la boucle temporaire est sautée mais les ébauches foliaires des rachis secondaires, émises directement, s'unissent momentanément par la suite. Cette union fugace est considérée par S. Leclercq ([11]) comme une « phase de récapitulation » d'un mode ancestral. Il semble qu'on peut interpréter, de façon identique, la fermeture du sinus chez *D. pteroides* α, où la boucle très grêle ne joue aucun rôle dans l'émission des traces sortantes, contrairement à ce qu'on pensait jusqu'ici. Chez *D. pteroides* β, il y a disparition de cette phase relique, ce qui dénote une spécialisation plus avancée. Nous pensons d'ailleurs ([1]) que les deux formes de *D. pteroides* pourraient correspondre à deux niveaux différents d'un même phyllophore.

De ces diverses considérations nous retiendrons que le genre *Dineuron*, encore bien imparfaitement connu, présente, curieusement associés à une spécialisation très grande de la ramification, des caractères (stèle massive, traces sortantes grêles, rachis secondaires réduits à des aphlébies) qu'on peut considérer comme primitifs.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) *Nat. monspel.*, 1964 (sous presse).

([2]) *Flore foss. houil. perm. Autun Epinac*, Texte, 1896, p. 22, *fig.* 19.

([3]) *Études Fronde Zygopter.* (*Thèse*), Lille, 1909, p. 191-193 et 216-217.

([4]) Lames 64, 65 et 66, B. 11, coll. Roche, Muséum national d'Histoire naturelle de Paris.

([5]) Lames 196 et 200, B. 9, coll. Roche, Musée d'Histoire naturelle d'Autun.

([6]) Lame 12, B. 167, coll. Renault, Muséum national d'Histoire naturelle de Paris.

([7]) *Rec. Trav. Bot. Néerl.*, 21, 1924, p. 171, *fig.* 7.

([8]) *Metadineuron* nov. gen., Diagnose : Très petite Zygoptéridacée; stèle du phyllophore ovale et trapue en section transversale; présence d'une boucle ligneuse temporaire qui s'élargit avant de détacher un arc ligneux représentant les deux traces sortantes soudées, comme chez *Metaclepsydropsis duplex*. Type du genre : *Metadineuron ellipticum* (Kidston) nov. comb. = *Dineuron ellipticum* Kidston, 1908 [*Trans. Roy. Soc. Edinb.*, 46 (II), p. 361, *fig.* 1, 2 et 3].

([9]) *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, 48 (I), 1911, p. 186 et *fig.* 22 à 29.

([10]) Genre *Dineuron* Renault 1896 emend. Diagnose : Phyllophores à stèle elliptique; pièces sortantes très faibles, émises séparément, chacune se divise très tôt et vascularise des aphlébies représentant des rachis secondaires réduits.

([11]) *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 55, 1932, p. 241-247.

(*Laboratoire de Morphologie végétale et Paléobotanique, Institut de Botanique, Montpellier.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Six profils gravimétriques dans le massif du Mont-Dore.* Note (*) de Mlle **Suzanne Coron**, MM. **Louis Glangeaud**, **René Letolle**, **Philippe Olive** et **Jean-Louis Cheminée**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A l'emplacement de la « fosse volcanotectonique de la Bourboule - Mont-Dore » apparaissent des anomalies d'une vingtaine de milligals, qui permettent de préciser la position des accidents du socle antévolcanique.

Une reconnaissance gravimétrique préliminaire du massif du Mont Dore a permis l'établissement d'une centaine de stations nouvelles. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un gravimètre Worden, et les stations ont été établies autant que possible aux points repères du Nivellement général de la France. Pour les stations intermédiaires, les altitudes ont été obtenues par relèvement barométrique. L'anomalie simple de Bouguer obtenue après réduction est portée sur les six profils ci-joints.

On constate l'existence d'anomalies très importantes au centre du massif, atteignant — 67 mgal, alors que sur le socle affleurant autour de la couverture volcanique les valeurs sont d'environ — 45 mgal.

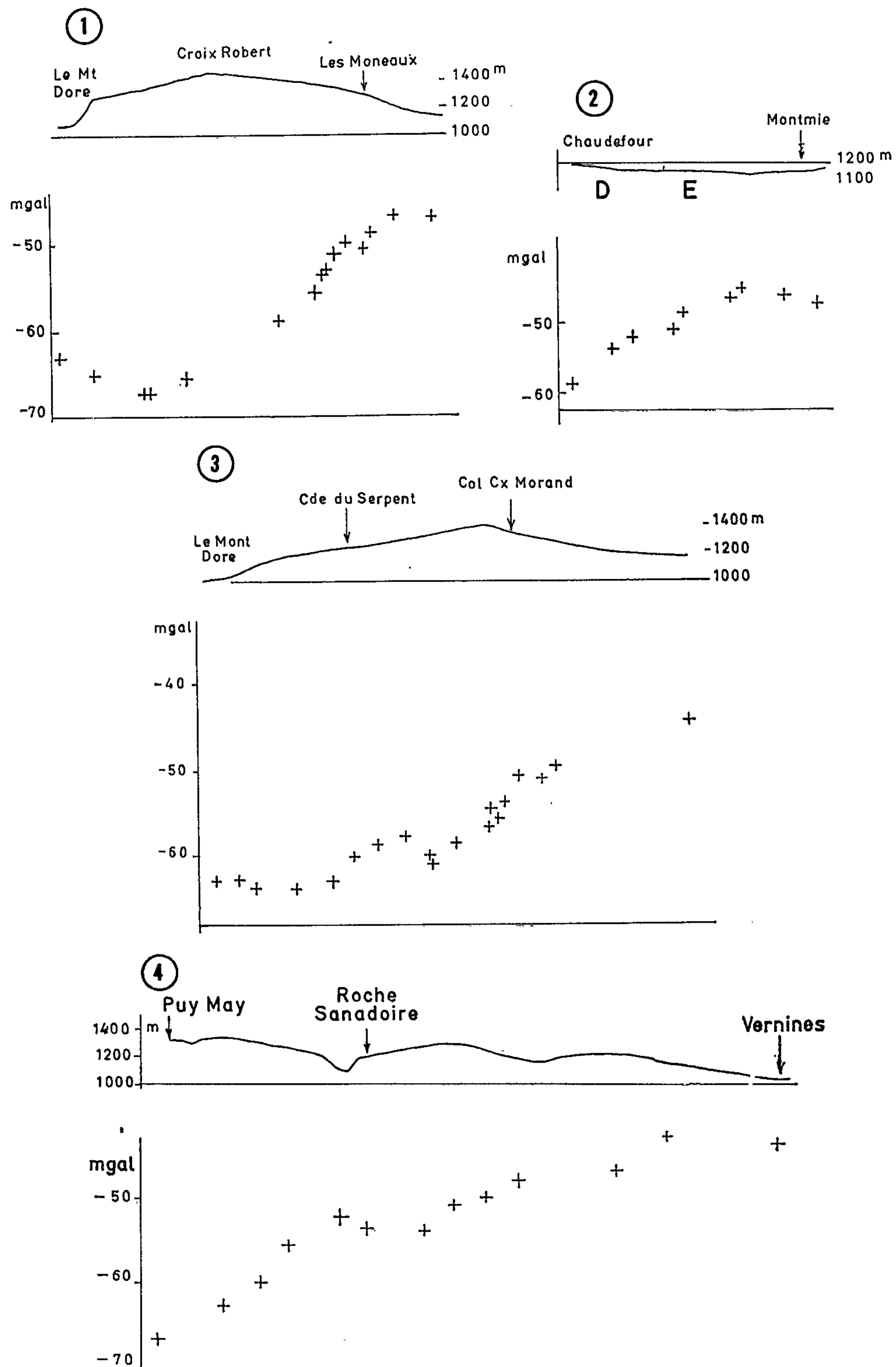
Les coupes 1, 2, 3 et 4, tracées à travers le Massif adventif, depuis l'Aiguiller au Nord jusqu'à la vallée de Chaudefour au Sud, montrent dans le gradient de l'anomalie, des discontinuités en trois points de chaque profil (sauf pour le profil 2 qui ne s'étend pas suffisamment vers l'Ouest). Ces points de discontinuité correspondant à des changements brusques de densité, s'alignent remarquablement sur le terrain suivant la direction Nord-Sud. Il est très vraisemblable que ces accidents sont dus à des failles du socle dissimulées sous les formations volcaniques [1].

Le premier alignement situé sur le flanc ouest du Massif adventif, est dans le prolongement de la faille A décrite par L. Glangeaud et J. C. Lemonnier [2]. Il est jalonné, du Nord au Sud, par une série de pointements volcaniques (Cuzeau, Puy de l'Angle, Puy Corde, etc).

Deux autres accidents (D et E) apparaissent plus à l'Est. L'un d'eux (E), observé sur le terrain par J. C. Lemonnier [3], à l'entrée de la vallée de Chaudefour, représenterait la limite principale du compartiment du Massif adventif-Aiguiller et du bloc granitique du Chambon. Sa position est jalonnée par de nombreux volcans : Mont-Cineyre, Montchal, Costapin, petit dôme des Moneaux, Puys de Diane, Morand, Comperet, Lac Servière, Puy de la Croix. Il rejoint la faille figurée par l'un de nous (L. G.) au Nord-Est d'Orcival, sur la carte géologique de Clermont-Ferrand (3e éd.).

Le prolongement de la faille C qui limite la fosse volcanique, au Sud du Sancy [L. Glangeaud et J. C. Lemonnier [2]] doit se retrouver sur la route de Latour d'Auvergne au Mont-Dore, où l'on observe une variation rapide de l'anomalie de — 57 à — 67 mgal. L'accident s'amortit rapidement à l'Ouest car la variation ne s'observe plus sur la route de la

Bourboule à Latour d'Auvergne. Un accident méridien non parfaitement repéré (H) doit fermer le flanc ouest de la fosse.

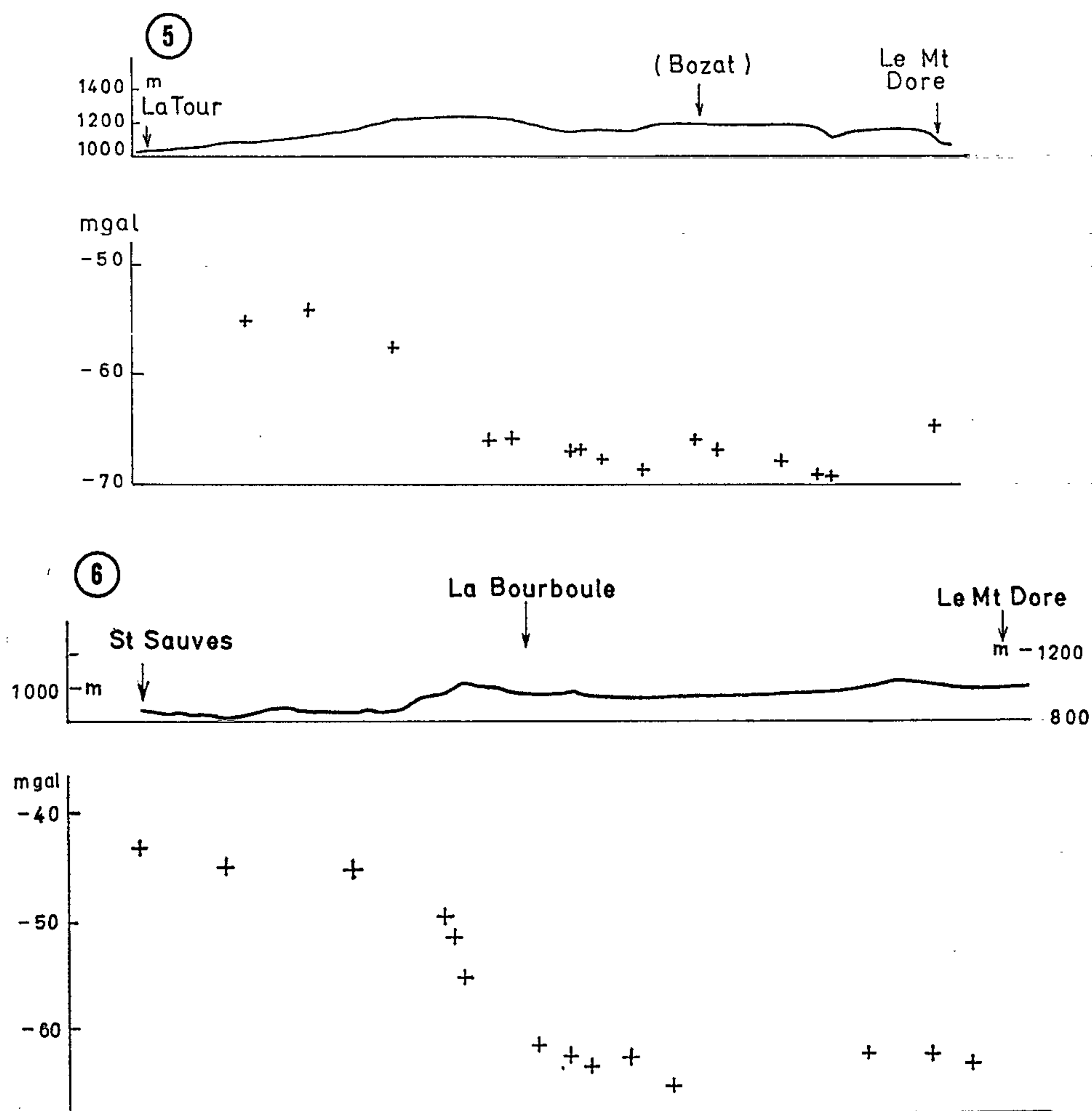


Une faible variation s'observe sur le flanc nord-ouest de la montagne de Bozat et paraît correspondre au prolongement amorti de la faille B.

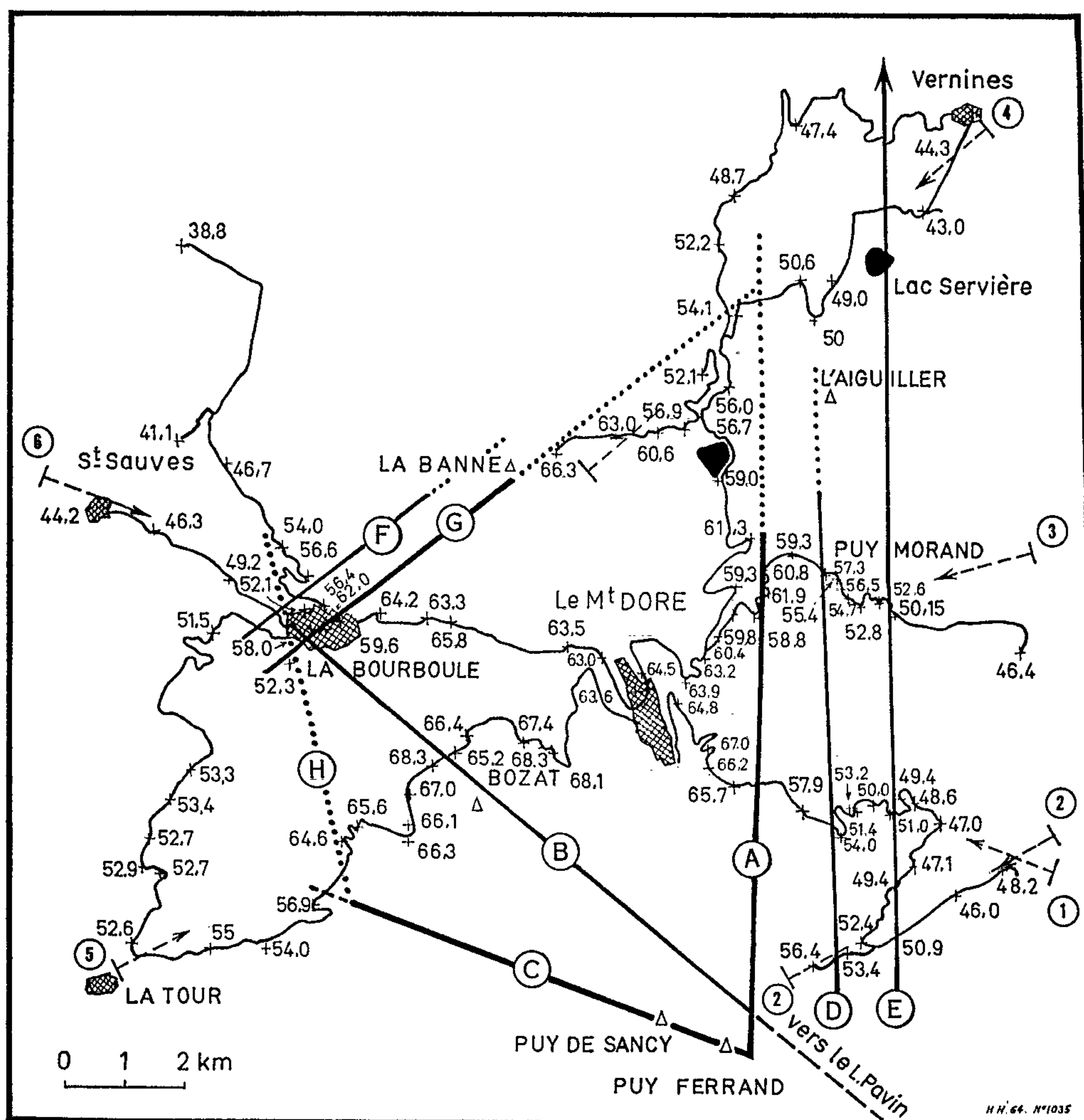
Dans la région de la Bourboule où des failles aisément observables ont été signalées depuis longtemps par Ph. Glangeaud, la corrélation entre les données géologiques et les anomalies de la pesanteur apparaît éloquemment. Dans un espace peu étendu des variations importantes, ne pouvant s'expliquer par le jeu d'un accident unique, évoquent une intersection des systèmes des « failles de la Bourboule » (failles F et G) et de celles limitant le bord ouest de la fosse. Une variation de 7 mgal de l'anomalie immédiatement à l'Ouest de Murat-le-Quaire s'accorde avec cette hypothèse.

La limite Nord-Ouest de la fosse est marquée entre la Bourboule et l'ancien aérodrome de la Banne d'Ordanche par une variation de l'anomalie d'une dizaine de milligals.

Entre la Bourboule et le Mont-Dore, une légère variation de l'anomalie correspondrait aux montées de magma acide qui ont abouti aux émissions de rhyolite des deux versants de la vallée de la Dordogne.



En résumé, sans chercher à calculer un modèle théorique de la fosse, dont le remplissage n'est certainement pas homogène, on constate que les variations de l'anomalie s'accordent remarquablement avec les observa-



Anomalies simples de Bouguer (toutes négatives) relevées dans le massif du Mont-Dore. Gros traits rectilignes et pointillés : failles; lignes au contour sinueux : routes; en quadrillé : localités.

tions géologiques. Les résultats obtenus, complétés par de nouvelles mesures dans les régions non encore relevées, permettront, avec l'aide de méthodes géophysiques différentes, une meilleure connaissance de la structure profonde de la fosse volcanotectonique du Mont-Dore.

(*) Séance du 9 décembre 1964.
(1) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 13, 1943.
(2) L. Glangeaud et J. C. Lemonnier, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 797.
(3) J. C. Lemonnier, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1959.

(*Bureau Gravimétrique International*, 39 *ter, rue Gay-Lussac, Paris*, 5e et *Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Phénomènes géomagnétiques récurrents et centres solaires.* Note (*) de M. **Serge M. Lapointe**, présentée par M. André Lallemand.

Nous cherchons l'influence, sur les orages géomagnétiques récurrents, des centres d'activité solaires ayant donné naissance à plusieurs sursauts radioélectriques de type IV.

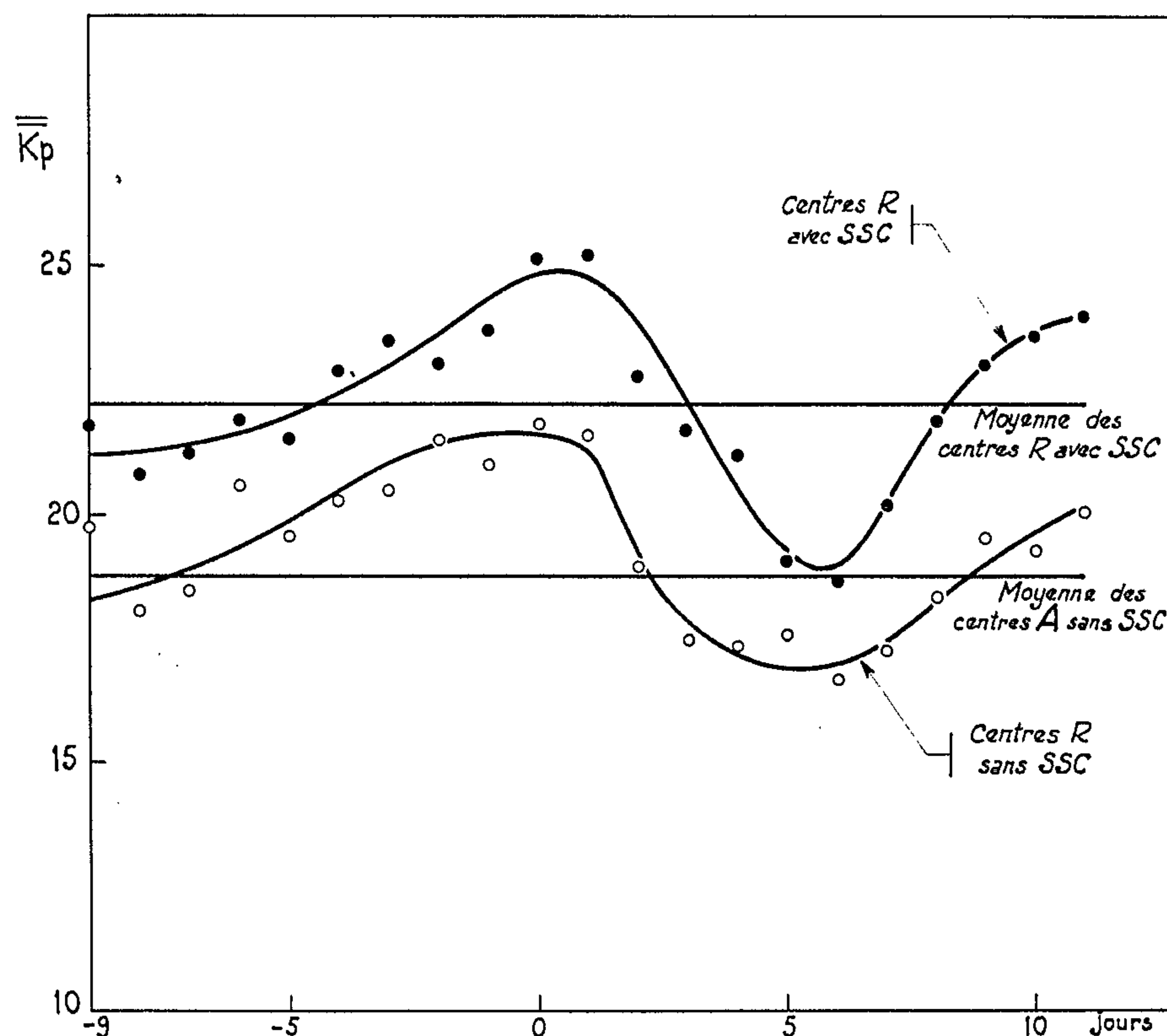
Le champ magnétique terrestre subit des variations d'intensité dont les plus importantes peuvent être groupées en deux grandes classes : d'une part, les orages à début brusque ou SSC et, d'autre part, les orages à début progressif. Il est bien établi [(1), (2)] que les SSC ont pour origine, la plupart du temps, un sursaut radioélectrique de type IV sur le Soleil. Par contre, l'origine des orages à début progressif n'est pas encore connue. Bartels (3) fut le premier à mettre en évidence la récurrence des orages géomagnétiques. Leur période étant de 27 jours, comme celle de la rotation solaire, il fit l'hypothèse que leur origine se rattachait à des centres d'activité solaire auxquels il donna le nom de régions M. Plus récemment, E. Thellier et O. Thellier (4) ont démontré que seuls les orages à début progressif sont récurrents mais que les SSC ne présentent aucun caractère de récurrence.

Plusieurs travaux ont déjà été réalisés afin d'identifier les régions M. Il est naturel de penser qu'un centre d'activité, capable d'émettre un faisceau de particules pendant une durée suffisamment longue, produirait, disons à chaque passage au méridien central (PMC) du Soleil, un orage géomagnétique. Nous avons fait l'hypothèse que les centres d'activité, ayant été le siège de plusieurs sursauts de type IV, étaient particulièrement susceptibles de former un tel « faisceau perturbateur ».

Nous avons choisi, comme mesure de l'activité géomagnétique, l'indice Kp journalier (5). Nous avons donc appliqué à cet indice la méthode des époques superposées, en prenant comme jour 0, le jour du PMC d'un centre ayant donné plusieurs sursauts de type IV que nous appellerons, à la suite de Caroubalos (2), centre de type IV à répétition, ou centre R. Comme le SSC est relié à l'émission du sursaut de type IV même et non pas au PMC du centre qui en est le siège, nous avons éliminé des données, au cours d'une première analyse, les jours marqués par un SSC. Dans une seconde analyse, nous avons repris ces jours de SSC afin de voir si leur élimination avait eu un effet sur les résultats.

Nous avons utilisé une liste des sursauts de type IV, de 1958 à 1963 inclusivement, dressée d'après le critère d'Avignon et Pick (6). Sur cette liste, nous avons retenu 38 centres R, c'est-à-dire qui ont donné plus d'un sursaut de type IV durant un parcours sur l'hémisphère visible du Soleil. Nous avons superposé les Kp lors des trois premiers PMC de ces centres, soit 114 jours d'indice magnétique pour le calcul de chaque moyenne.

Les 9 jours qui précèdent le PMC (de — 9 à — 1) et les 11 jours qui suivent (de + 1 à + 11) ont été considérés. Afin d'obtenir un niveau de référence pour ces moyennes de Kp, nous avons formé un échantillon de comparaison de la façon suivante. Nous avons choisi 38 dates, au hasard, entre 1958 et 1964, réparties au même taux annuel que les centres R. Ces dates, *a priori*, représentent le PMC d'une région complètement arbitraire sur le Soleil. Nous leur avons appliqué la méthode des époques



superposées, de la même façon exactement que pour les centres R. On s'attend à ce que le résultat de cette superposition soit une courbe uniforme, donnant le niveau moyen de Kp.

Les résultats de cette analyse apparaissent sur la figure. La courbe inférieure correspond à l'élimination des SSC, la courbe supérieure est obtenue sans élimination des SSC. La droite horizontale inférieure représente la moyenne arithmétique des points obtenus dans le cas des « centres » aléatoires; la courbe des centres aléatoires elle-même est assez uniforme et s'écarte peu de cette droite. La droite horizontale supérieure est la moyenne arithmétique des points de la courbe des centres R sans l'élimination des SSC. Les deux courbes ont essentiellement la même forme. Le seul rôle des SSC semble être de hausser le niveau moyen. Si l'on dénote par σ l'écart quadratique moyen des points de la courbe aléatoire, l'ampli-

tude du maximum de la courbe sans SSC est de 3,75 σ et celle du minimum, de 2,5 σ. La probabilité pour qu'un seul point subisse un écart aléatoire de la moyenne ayant ces valeurs est respectivement de 2/10 000 et de 1,2/100.

Ces résultats semblent indiquer assez clairement que les centres R ont des propriétés géomagnétiques récurrentes. En effet, au cours de notre analyse, nous avons superposé séparément les 1er, 2e et 3e passages des centres R et chaque courbe individuelle obtenue est semblable à celles qui sont représentées sur la figure.

Bien que significatif, le résultat que nous obtenons n'en est pas moins surprenant. Du fait de la rotation solaire, un faisceau de particules émanant du Soleil est recourbé vers l'Est et atteint la terre quelques jours après le PMC du centre d'activité où il prend naissance. On s'attendrait donc à ce que le PMC des régions M précède ainsi l'augmentation d'activité géomagnétique. Si l'on doit chercher à identifier les centres R avec ces régions M, il faut modifier la conception qu'on se fait habituellement de l'influence géomagnétique des centres solaires. D'après nos résultats, le « faisceau perturbateur » éjecté par le centre R produirait une *diminution* de Kp. Il faudrait admettre, ensuite, que ce « faisceau » est entraîné par la rotation solaire et qu'il produit, dans l'espace interplanétaire qui le précède vers l'Ouest, une modification des propriétés du milieu capable de produire, avant chaque passage du « faisceau », une *augmentation* de Kp qui serait l'orage géomagnétique récurrent proprement dit.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) D. J. Mc Lean, *Aust. J. Phys.*, 12, 1959, p. 404.
(2) C. Caroubalos, *Thèse de Doctorat*, à paraître dans les *Annales d'Astrophysique*.
(3) J. Bartels, *Terr. Magn.*, 37, 1932, p. 1.
(4) E. Thellier et O. Thellier, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1044.
(5) *Solar Geophysical data*, Part B. U. S. Nat. Bur. St.
(6) Y. Avignon et M. Pick, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 368.

(*Département de Physique, Université de Montréal, Canada et Observatoire de Paris-Meudon.*)

COSMOCHIMIE. — *Radicaux libres organiques dans les météorites* Mighéi *et* Nogoya. Note (*) de MM. **Jules Duchesne**, **Joseph Depireux** et Mlle **Clotilde Litt**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs étudient les signaux de résonance paramagnétique électronique liés aux radicaux libres organiques présents dans les météorites *Mighéi* et *Nogoya*. Ils montrent que ces météorites sont caractérisées par un $g = 2,002$ tout à fait comparable à celui des lignites et des charbons. La haute concentration en centres paramagnétiques de *Mighéi*, à savoir 10^{17} par gramme de matière cabonée, convainc davantage de la validité de l'analogie qu'ils ont proposée antérieurement. Une discussion de la largeur des signaux observés conduit à suggérer, en complet accord avec les résultats récents de Schulz et Elofson, que les chondrites carbonées n'ont pas été soumises à des températures supérieures à 300-400°C. La généralité de l'analogie avec le comportement des charbons est discutée et apporte une présomption supplémentaire en faveur d'une activité biogénique extra-terrestre.

Récemment, Duchesne et coll. [(1), (2)] ont démontré que les météorites carbonées *Alais* et *Cold Bokkeveld* sont caractérisées par la présence de radicaux libres organiques, qui se manifestent par l'apparition, en résonance de spin électronique, de raies étroites (singulets d'environ 10 Oe de largeur sous air). Ces raies, qui correspondent à un g variant de 1,960 à 2,000 suivant l'intensité du champ démagnétisant interne de l'échantillon considéré, ont, en outre, la propriété de subir un rétrécissement remarquable jusqu'à 6 Oe environ, lorsque la météorite pulvérisée est examinée sous un vide de 10^{-3} mm de mercure. La concentration en radicaux libres a été estimée à 10^{16} par gramme de matière carbonée.

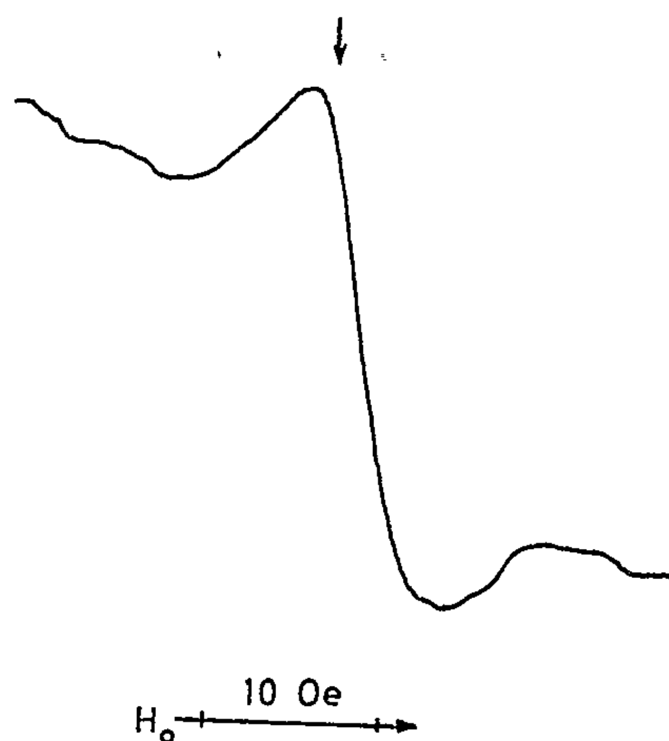
Le but de cette Note est de montrer la généralité des observations antérieures par l'examen des chondrites *Mighéi* et *Nogoya*, tombées respectivement en Ukraine en 1889 et en Argentine en 1879, qui nous ont été offertes par les *RR. PP. J. Junkes et E. W. Salpeter* de l'Observatoire du Vatican.

L'appareillage et la méthode de détection sont analogues à ceux décrits dans une Note précédente (2). De nouveau, comme dans les cas précédents, on observe, sous air, pour *Mighéi*, ainsi que l'illustre la figure 1, une raie unique d'une largeur de 8 Oe qui se réduit, sous vide, à 6 Oe. Toutefois, le signal de résonance apparaît à $g = 2,002$, ce qui correspond très exactement à celui des lignites et des charbons (3), et indique une intensité relativement faible du champ interne démagnétisant. Ce résultat se trouve d'ailleurs confirmé par le fait que la raie large de résonance ferromagnétique (4), sur laquelle se détache le signal étroit est nettement moins intense que dans *Alais* et *Cold Bokkeveld*. Il est à noter, enfin, que la teneur en radicaux libres des spécimens étudiés (calculée sur la base d'une concentration en matière carbonée de 2,6 %) (5) s'élève ici à environ 10^{17}, ce qui est supérieur d'un ordre de grandeur aux valeurs caractérisant les météorites étudiées antérieurement et devient, dès lors, comparable aux concentrations généralement observées dans les lignites (3).

En ce qui concerne *Nogoya*, le signal présente des caractéristiques analogues à celles de *Mighéi* avec la restriction que son intensité reste relativement beaucoup plus faible en sorte que seule une estimation très grossière de la concentration en radicaux libres est possible, à savoir 10^{15}.

Il semble intéressant de signaler ici que des essais systématiques, effectués dans des conditions identiques sur les météorites carbonées *Orgueil* et *Indarch*, n'ont donné lieu, jusqu'ici, à aucun résultat, peut-être en raison même de l'intensité particulièrement forte de leur ferromagnétisme.

Un résultat général, qui se dégage de la constance de la largeur des raies dans la série des météorites étudiées, est le fait que celles-ci ne doivent pas avoir été soumises à des températures supérieures à 300-400°C, vu



Raie de résonance électronique de la météorite *Mighéi*.
La flèche correspond à $g = 2{,}0036$.

que 8 Oe est précisément la largeur qui caractérise les charbons et les matières organiques dans ce domaine de températures (6). Cette conclusion se présente d'ailleurs en plein accord avec les conclusions d'une recherche récente de Schulz et Elofson (7) sur la matière carbonée extraite d'*Orgueil*.

En ce qui concerne l'origine des constituants carbonés, la largeur des raies observées ne permet malheureusement pas de trancher, de manière décisive, la question de savoir si elle relève d'une évolution moléculaire dans la phase prébiotique, suivie d'une carbonisation vers 300°C, ou si elle se rattache directement à un processus de nature biogénique. Toutefois, en rapprochant les observations actuelles de celles, obtenues par des méthodes entièrement différentes, de Calvin (8), qui a détecté dans la météorite *Murray* des bases pyrimidiques, de Hodgson et Baker (9), qui ont découvert dans *Orgueil* des porphyrines, de Nagy et coll. (10), qui y ont identifié des composés organiques lévogyres, on doit admettre qu'on dispose d'un faisceau d'arguments créant une présomption de plus en plus forte en faveur de l'existence d'une vie extra-terrestre.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) F. Villée, J. Duchesne et J. Depireux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2376.
(2) J. Duchesne, J. Depireux et C. Litt, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1891.
(3) J. Duchesne, J. Depireux et J. M. van der Kaa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23, 1961, p. 209.
(4) J. Duchesne et J. Depireux, *Nature*, 182, 1958, p. 931.
(5) E. Anders, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 108, 1963, p. 514.
(6) D. E. G. Austen, D. J. E. Ingram et J. G. Tapley, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 405.
(7) K. F. Schulz et R. M. Elofson, *Geochim. Cosmochim. Acta* (sous presse).
(8) M. Calvin et S. K. Vaughn, 1re *Conf. intern. des Sciences de l'Espace*, Nice, 1960.
(9) G. W. Hodgson et B. L. Baker, *Nature*, 202, 1964, p. 125.
(10) B. Nagy, M. T J. Murphy Sr., V. E. Modzelski, G. Rousser, G. Claus,, D. J. Hennessy, U. Colombo et F. Gazzarini, *Nature*, 202, 1964, p. 228.

(*Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

BIOSPÉOLOGIE. — *Observations sur le développement du Protée,* Proteus anguinus *Laurenti (Batraciens, Urodèles).* Note (*) de MM. **Albert Vandel**, Membre de l'Académie, **Jacques Durand** et **Michel Bouillon.**

Nous avons mentionné dans deux publications précédentes [(1), (2)] les premières données recueillies sur le développement du Protée, grâce aux élevages poursuivis dans la grotte-laboratoire de Moulis, dépendant du Laboratoire souterrain du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous consignons dans la présente Note les résultats obtenus au cours des six dernières années.

Origine des exemplaires placés en élevage. — Tous les exemplaires placés en élevage proviennent des grottes de la région de Postojna, en Slovénie. Ils correspondent à six lots récoltés en 1952, 1953, 1959, 1961, 1962 et 1964. Si l'on excepte quelques décès accidentels, le taux de mortalité des exemplaires maintenus en élevage est constamment demeuré très bas.

Reproduction. — Les Protées se reproduisent régulièrement dans les bassins d'élevage. Une nourriture abondante et variée est nécessaire pour assurer le fonctionnement des gonades et la maturation des éléments sexuels.

Parade nuptiale. — La parade nuptiale du Protée a été décrite par W. Briegleb (3). Le 3 mai 1962, H. Coiffait et M. Bouillon ont suivi pendant près de 1 h, la parade nuptiale exécutée par un couple de Protées. Les deux partenaires se saisissent soit par une patte, soit par la queue. Pendant toute la durée de la parade nuptiale, les deux partenaires donnent de brusques coups de queue. Les attitudes observées sont très variées. A un moment, la femelle est demeurée immobile, reposant sur le dos, la face ventrale étant tournée vers le haut. La figure la plus remarquable fut l'enlacement des deux partenaires, enroulés l'un autour de l'autre à la façon d'un caducée, mais disposés en tête bêche.

Pontes. — Les premières pontes ont été observées en 1955; mais, les œufs pondus ne se sont point développés. C'est à partir de 1958 que les Protées maintenus en élevage ont régulièrement déposé des pontes qui se sont normalement développées.

Ces pontes ont été déposées aux époques suivantes :

1re ponte : août-septembre 1958;
2e » : décembre 1959-janvier 1960;
3e » : mars 1961;
4e » : décembre 1962;
5e » : janvier-février 1963;
6e » : décembre 1963.

La ponte n'est point déposée en une seule fois. Son accomplissement s'étale sur une, deux ou trois semaines.

Les pontes sont toujours déposées à la face inférieure de grosses pierres plates. Il convient de ne point soulever la pierre qui porte les œufs ni de déranger les parents qui en assument la garde, et assurent le renouvellement de l'eau grâce à des battements réguliers de la queue. L'évolution de la ponte est suivie à travers des regards vitrés ménagés dans les parois des bassins d'élevage.

Durée du développement embryonnaire. — L'éclosion des jeunes larves issues d'une même ponte se succède au cours d'une période qui s'étend sur plusieurs jours, et même sur plusieurs semaines. Les embryons issus de la première ponte se sont développés en 4-5 mois [(1), (2)]. Le développement de la seconde ponte a été plus rapide. La durée du développement embryonnaire est comprise entre 108 et 117 jours, soit environ 3 mois et demi. Les embryons des pontes suivantes ayant été utilisés pour des recherches expérimentales, les durées observées ne peuvent point être retenues.

Modifications morphologiques observées au cours de la croissance. — Sept individus issus de la première ponte sont actuellement en vie et fort bien portants. Ils sont aujourd'hui âgés de six ans.

Au moment de l'éclosion, la larve était de couleur gris noirâtre, en raison de la présence de nombreux chromatophores [(1), (2)]. A l'âge d'un an, la coloration est devenue d'un blanc grisâtre. Ce n'est que vers l'âge de 18 mois que les jeunes Protées devinrent parfaitement blancs. La décoloration intéresse tout d'abord la tête et la région antérieure de la larve; ce n'est que plus tard qu'elle s'étend à la région postérieure du corps.

L'œil, de taille considérable et très apparent au moment de l'éclosion [(1), (2)], diminue progressivement de taille. Mais, il est encore visible, sous forme d'un point microscopique, chez les individus âgés de deux ans et demi à trois ans. L'étude histologique de l'évolution oculaire pendant le développement est en cours d'étude (J. Durand).

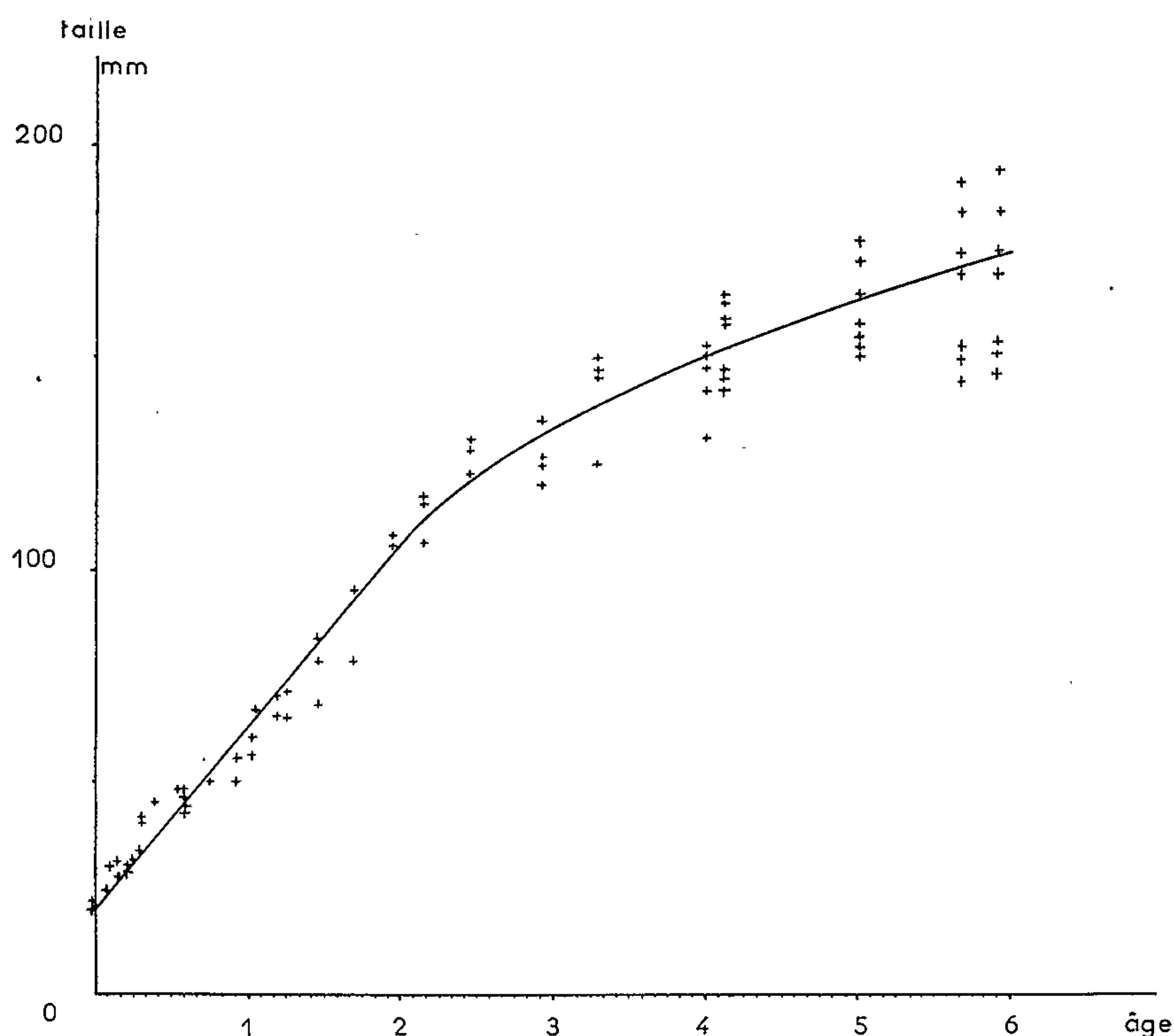
Croissance. — Les sept individus suivis depuis la naissance ne se sont point développés de façon uniforme. Trois d'entre eux sont constamment demeurés de moindre taille que les quatre autres, encore que ces jeunes Protées aient été élevés dans des conditions identiques, et aient reçu des soins analogues. Les différences de taille se sont accentuées avec l'âge.

Cependant, la courbe de croissance (*fig.* 1) présente une pente régulière. On note un fléchissement notable de la courbe, au moment où les jeunes individus atteignent l'âge de 2-3 ans.

La taille des jeunes Protées a passé de 20 mm, au moment de l'éclosion, à des dimensions comprises entre 195 et 145 mm, à l'âge de six ans. La croissance est donc très lente chez le Protée, condition qui est caractéristique des animaux cavernicoles (4). Il convient de remarquer que le diamètre des jeunes animaux ne s'accroît point parallèlement à leur longueur. Le diamètre du corps des plus gros exemplaires âgés de six ans varie entre 10 et 15 mm.

En tenant compte de ces données et du fait que les Protées ne deviennent sexués que lorsqu'ils ont atteint une taille d'environ 240 mm, il apparaît probable que ces Urodèles ne sont capables de se reproduire qu'à l'âge de 10 ans.

Action de la lumière sur la pigmentation de la larve. — On sait depuis longtemps que les Protées adultes se pigmentent lorsqu'ils sont maintenus à la lumière. Il convenait de rechercher quelle était l'influence de la lumière sur les différents stades du développement. Nous avons tout d'abord



constaté que les embryons de Protée sont très sensibles à l'éclairement qui les tue rapidement. C'est pourquoi les pontes doivent être maintenues à l'obscurité totale. Par contre, dès l'éclosion, les larves supportent parfaitement la lumière du jour.

Le 18 décembre 1962, quatre larves venant d'éclore ont été placées dans un aquarium éclairé par la lumière naturelle. Dans le courant du printemps, ces larves ont été attaquées par des Saprolégniées. Trois d'entre elles sont mortes. La quatrième, traitée énergiquement par des désinfectants, s'est parfaitement rétablie. Elle a pris une coloration foncée qui a tout d'abord intéressé la ligne dorsale, puis s'est étendue à tout le corps. Cette larve, âgée aujourd'hui de deux ans, mesure 106 mm. Elle présente une coloration d'un noir foncé qui donne à ce cavernicole un aspect fort singulier.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) A. Vandel et M. Bouillon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1267.

(2) A. Vandel et M. Bouillon, *Annales de Spéléologie*, 14, 1959, p. 111-127.

(3) W. Briegleb, *Z. Morphol. Ökol. Tiere*, 51, 1962, p. 271-334.

(4) A. Vandel, *Biospéologie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(Laboratoire souterrain
du Centre National de la Recherche Scientifique,
Moulis, Ariège.)

ZOOLOGIE. — *Une nouvelle famille de Poissons dulcaquicoles africains : les* Grasseichthyidæ. Note (*) de M. **Jacques Géry**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

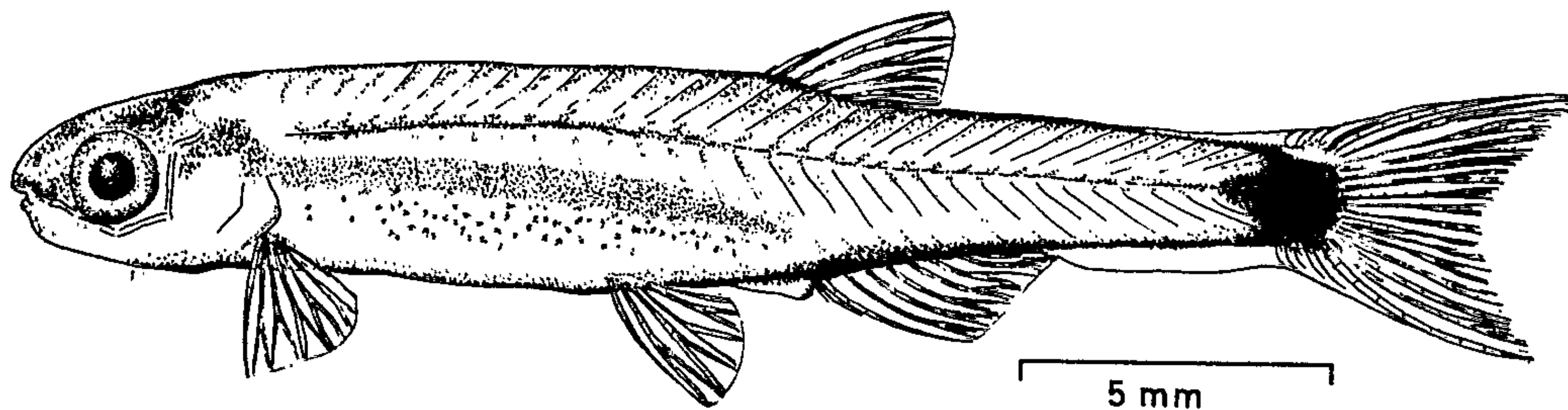
Le curieux Poisson faisant l'objet de cette Note préliminaire a été récolté près de la Mission biologique du C. N. R. S. à Makokou (Gabon), que dirige M. P.-P. Grassé, au cours d'un inventaire de la faune ichthyologique de l'Ivindo (août-octobre 1964). Ses diagnoses génériques et spécifiques, de même que la discussion finale sur ses affinités, ne concernent que les caractères observables par les techniques ichthyologiques classiques. Une étude plus approfondie paraîtra dans *Biologia Gabonica.*

Grasseichthys gen. nov. (espèce-type *G. gabonensis* sp. nov.). — Très petite taille, aspect larvaire (mais sexuellement mûr à 18-20 mm de longueur totale), allongé et comprimé, l'abdomen arrondi, sans carène, le pédicule caudal long et pourvu d'une carène adipeuse; corps semi-translucide, entièrement dépourvu d'écailles, les myomères visibles; pas de ligne latérale; dorsale très courte, en arrière du milieu du corps, légèrement en avant du niveau de l'anale, laquelle est également courte; pas de rayons épineux; pectorales basses, ceinture scapulaire rattachée au crâne, probablement sans post-temporal; pelviennes abdominales, précédées d'un os pelvien; complexe hypural de type clupéiforme; *caudale exactement homocerque.* Œil de grand diamètre, entièrement recouvert par une paupière adipeuse; apparemment une seule narine de chaque côté; bouche petite, *terminale*, la mâchoire supérieure faiblement protractile, la mandibule légèrement en retrait, les mâchoires (de même que le prémover) entièrement *dépourvues de dents*; prémaxillaire réduit, maxillaire relativement large, recourbé, la concavité antérieure, avec deux prolongements antérieur et supérieur; pas de supramaxillaire(s); série circumorbitaire réduite aux canaux sensoriels; un supraorbitaire et un canal supraorbitaire (y compris un nasal réduit), mais pas de canal préoperculo-mandibulaire; série hyomandibulo-palatine apparemment complète, faiblement ossifiée, probablement sans symplectique; voûte crânienne formée par les frontaux, *sans fontanelle visible*; ethmoïde pourvu d'une aile latérale antérieure; un ethmoïde latéral, indépendant; prémover réduit, non soudé à l'ethmoïde; série operculaire complète, faiblement ossifiée; probablement pas de suprapréoperculaire. Ouverture branchiale réduite à une fente située immédiatement au-dessus de la nageoire pectorale; pas d'organe operculaire; nombre très réduit de *rayons branchiostèges* (²), de branchiospines (environ 11/9) et de *vertèbres* (36-37), probablement deux otholithes seulement. Vessie gazeuse allongée, occupant toute la longueur de la partie supérieure de la cavité abdominale, mais rétrécie dans sa moitié antérieure, communiquant avec l'œsophage (et peut-être avec l'oreille interne), mais sans communication avec le cloaque auquel le fond de la vessie est accolé;

tube digestif relativement court, peu contourné; régime entomophage d'après le contenu stomacal.

Grasseichthys gabonensis sp. nov. (*fig.* 1). — L'holotype, un spécimen mâle de 20,6 mm de longueur standard, ainsi que la plupart des 198 paratypes (12-20 mm l. sd.), de diverses localités, ont été déposés au Muséum national d'Histoire naturelle; *loc. typ.* : marigot affluent de la Ntsimy près de Nzingmeyong, P. K. 4 de la piste Makokou-Angouma, bassin de l'Ivindo, République du Gabon, *coll.* Georgie Géry, 29 octobre 1964.

Hauteur, 5,0-5,6 (femelles), 5,6-6,6 (mâles) et tête, 4,41-5,55 dans la longueur standard; œil, 2,5-3,11 (adulte), espace interorbitaire environ 10 et museau, 3,84-5,78 dans la longueur de la tête; pédicule caudal trois fois plus long que haut; pelviennes insérées au milieu du corps; dorsale sensiblement équidistante entre la fente branchiale et la fin des hypuraux,



Habitus de *Grasseichthys gabonensis* gen. sp. nov.

la distance museau-dorsale 0,63-0,74 dans la distance dorsale-caudale (mesures faites à l'oculaire micrométrique sur les 20 plus grands spécimens). Dorsale 7 ou 8 (*iii* ou *ii*4*i*, rarement *iii*3*i*); anale 9 ou 10 (*iii*6 ou *iii*6*i*); pelviennes 6 (*i*4*i*); pectorales 7 ou 8 (gébéralement *i*4*iii* ou *i*5*ii*); caudale symétrique, *i*7 rayons en haut comme en bas, et *v* ou *vi* rayons accessoires.

Affinités. — Ces caractères, et tout particulièrement le complexe hypural, semblent faire entrer *Grasseichthys* gen. nov. dans les Clupéiformes [*sensu* Bertin ([1])]. Cet ordre comprend en Afrique intertropicale, outre des groupes primitifs et importants, un petit nombre de familles aberrantes, peut-être plus évoluées (ou « régressées ») et monotypiques, en particulier les *Kneriidæ* ([2]) et les *Cromeriidæ* ([3]). Leurs affinités sont discutées, mais on peut penser [*cf.* d'Aubenton ([3])] qu'elles seraient phylogénétiquement voisines de *Chanos*, malgré la distance considérable qui les sépare actuellement de la région indo-pacifique. Ce ne sont pas des Poissons de forêt : *Kneria* est un genre propre au Sud du bassin du Congo et à l'Angola (encore qu'une espèce ait été trouvée au Cameroun), et *Cromeria nilotica* est une espèce typiquement « sahélienne », inféodée aux berges sableuses du Nil et du Niger (schématiquement). A l'opposé, *Grasseichthys*, que l'habitus et certaines régressions paraissent rapprocher de ces deux genres, paraît bien typique de la grande forêt : il serait en quelque sorte leur « intermédiaire » géographique.

Grasseichthys est bien distinct de *Kneria* qui possède, entre autres, une taille relativement grande, des écailles, et un appareil operculaire caractéristique. *Cromeria*, apparemment plus proche, et qui a pu être comparé directement à *Grasseichthys* grâce à M. d'Aubenton, lequel a bien voulu nous confier une partie de son matériel de *Cromeria nilotica occidentalis*, possède bien un habitus larvaire, le corps allongé et nu, la fente branchiale réduite, la bouche édentée et sans canal sensoriel mandibulaire, une structure hypurale assez voisine et jusqu'à la petite carène du pédicule caudal. Mais on ne peut affirmer qu'il ne s'agisse pas, au moins en partie, de convergences, car d'autres caractères s'en écartent résolument; par rapport à *Cromeria*, *Grasseichthys* a une bouche terminale avec une structure très différente des mâchoires et de la région ethmoïdienne, pas de fontanelles, un nombre bien plus restreint de vertèbres, de rayons branchiostèges et même de branchiospines (ainsi que de rayons à la dorsale et aux pelviennes), une caudale symétrique assez exceptionnelle (formule des rayons branchus, 7 à 9/8 chez *Cromeria*), le tout en corrélation avec une écologie fondamentalement distincte.

On est ainsi amené à faire de *Grasseichthys* le type d'une famille nouvelle, les Grasseichthyidæ, qu'on peut, au moins provisoirement, placer à côté des Cromeriidæ dans le sous-ordre des Chanoidei, avec la diagnose suivante :

Malacoptérygiens isospondyles dulcaquicoles africains, d'aspect clupéiforme mais sans carène abdominale, présentant de nombreux caractères néoténiques (ou « régressés ») : très petite taille, aspect larvaire, absence d'écailles, de ligne latérale et de dents; rayons branchiostèges et vertèbres en nombre réduit; fente branchiale très étroite; peu de rayons aux nageoires. Dermocrâne ossifié mais faiblement; pas de fontanelles; pariétaux non apparents; un supraorbitaire, probablement pas de suprapréoperculaire; système sensoriel céphalique réduit; ouverture buccale terminale, étroite, maxillaire en palette, à courbure inverse de celle des Clupéoïdes, et non prolongé vers l'arrière. Intestin relativement court, vessie gazeuse allongée, communiquant avec l'œsophage.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) L. Bertin *in* P.-P. Grassé, *Traité de Zoologie*, XIII, (3), Masson et Cie, Paris, 1958, p. 2210-2211.

(2) W. Ladiges et J. Voelker, *Mitt. Hamburg. Zool. Mus. Inst.*, 59, 1961, p. 117-140.

(3) F. d'Aubenton, *Bull. I. F. A. N.*, série A (1), 23, 1961, p. 131-164.

(*Mission Biologique au Gabon*
et *Station Biologique des Eyzies, Dordogne.*)

ENTOMOLOGIE. — *Structure et fonctionnement des voies digestives antérieures des larves d'*Elminthidæ (Insecta Coleoptera). Note (*) de M. **Jean Delachambre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le régime alimentaire et le mode d'ingestion des larves d'*Elminthidæ*, petits Coléoptères communs dans nos rivières, ont rarement été étudiés depuis les observations de Brocher ([1]). Quelques précisions figurent toutefois dans un travail de Bertrand ([2]) consacré aux larves des Dryopides paléarctiques, et dans un article de Beier ([3]).

Nous avons montré précédemment ([4]) qu'en Côte-d'Or ces larves sont essentiellement pétricoles; le substrat est fait de pierres ou de graviers recouverts d'Algues encroûtantes et par endroits de larges thalles d'Hépatiques et d'Algues pluricellulaires. Nous avons examiné le contenu intestinal de trois espèces : *Riolus cupreus*, *R. subviolaceus* et *Limnius volckmar* ; il renferme en abondance des Diatomées (*Navicula*, *Gomphonema*, *Melosira*, *Cocconeis*), des Desmidiacées (surtout *Cosmarium*) et des Algues unicellulaires, mais très peu de fragments d'Hépatiques ou d'Algues pluricellulaires.

Ainsi les larves d'*Elminthidæ* présentent essentiellement un régime microphage. Cependant leur spécialisation n'est pas telle qu'elles ne puissent se nourrir d'autres végétaux; en élevage elles acceptent facilement des Mousses et des Phanérogames.

L'observation d'une larve en train de se nourrir, bien que malaisée, permet de voir le mouvement des pièces buccales assurant un brossage et un raclage énergique du substrat. Le complexe maxillo-labial montre d'abord des mouvements de pro- et de rétraction, puis les mandibules, jusqu'alors écartées, se referment en raclant la pierre; en même temps le labre présente des mouvements de haut en bas. On remarque que les mandibules sont fort mal conformées pour couper ou broyer; elles ne possèdent aucune partie molaire différenciée et fonctionnent à la manière de pelles; leur apex s'use ainsi rapidement.

Une fois détachées du substrat, les particules alimentaires sont poussées dans le cibarium par le jeu combiné des diverses pièces buccales. Leur destinée ultérieure ne peut naturellement qu'être déduite de la structure des voies digestives céphaliques. Une description précise des formations squelettiques et des muscles de cette région sera fournie dans un prochain travail ([5]).

Dans un premier temps, les particules alimentaires traversent le cibarium avant de pénétrer dans le pharynx. Une des particularités de la région atriale des larves d'*Elminthidæ* tient à l'existence d'un court prépharynx (*pph*), qui n'est autre que la portion postérieure du cibarium dont les bords latéraux se sont soudés de chaque côté. Cette formation prépha-

ryngienne se retrouve chez divers ordres d'Insectes où elle est souvent en rapport avec une digestion pré-orale, ce qui n'est pas le cas ici.

La cavité cibariale est limitée dorsalement par l'épipharynx et ventralement par l'hypopharynx. L'épipharynx des larves d'*Elminthidæ* montre latéralement une paire de baguettes sclérifiées (*sc ep*) qui se prolongent

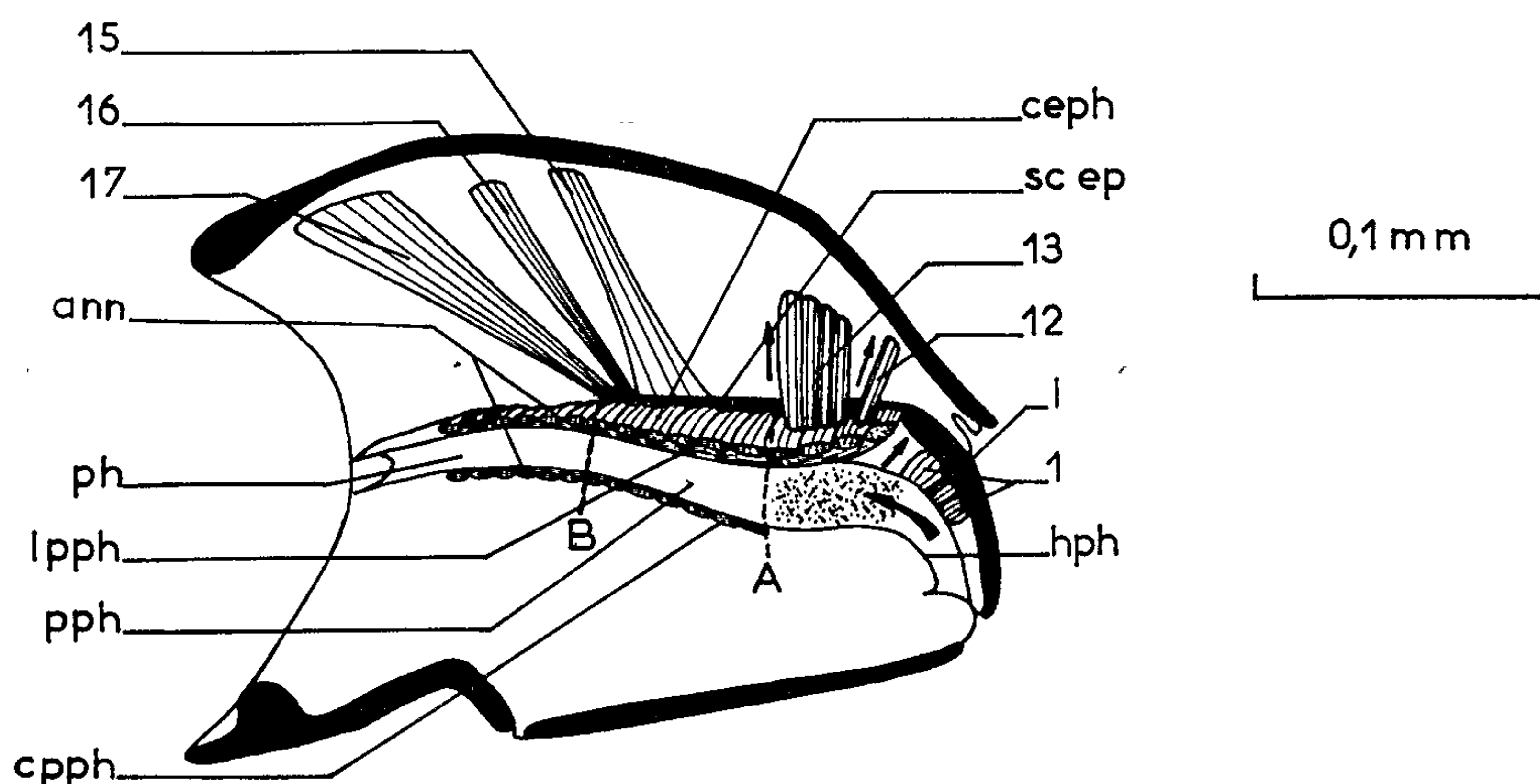


Fig. 1. — Premier temps de l'ingestion : la cavité cibariale est dilatée : aspiration des particules alimentaires. (A, limite antérieure du prépharynx; B, limite antérieure du pharynx; *voir* dans le texte l'explication des autres abréviations.)

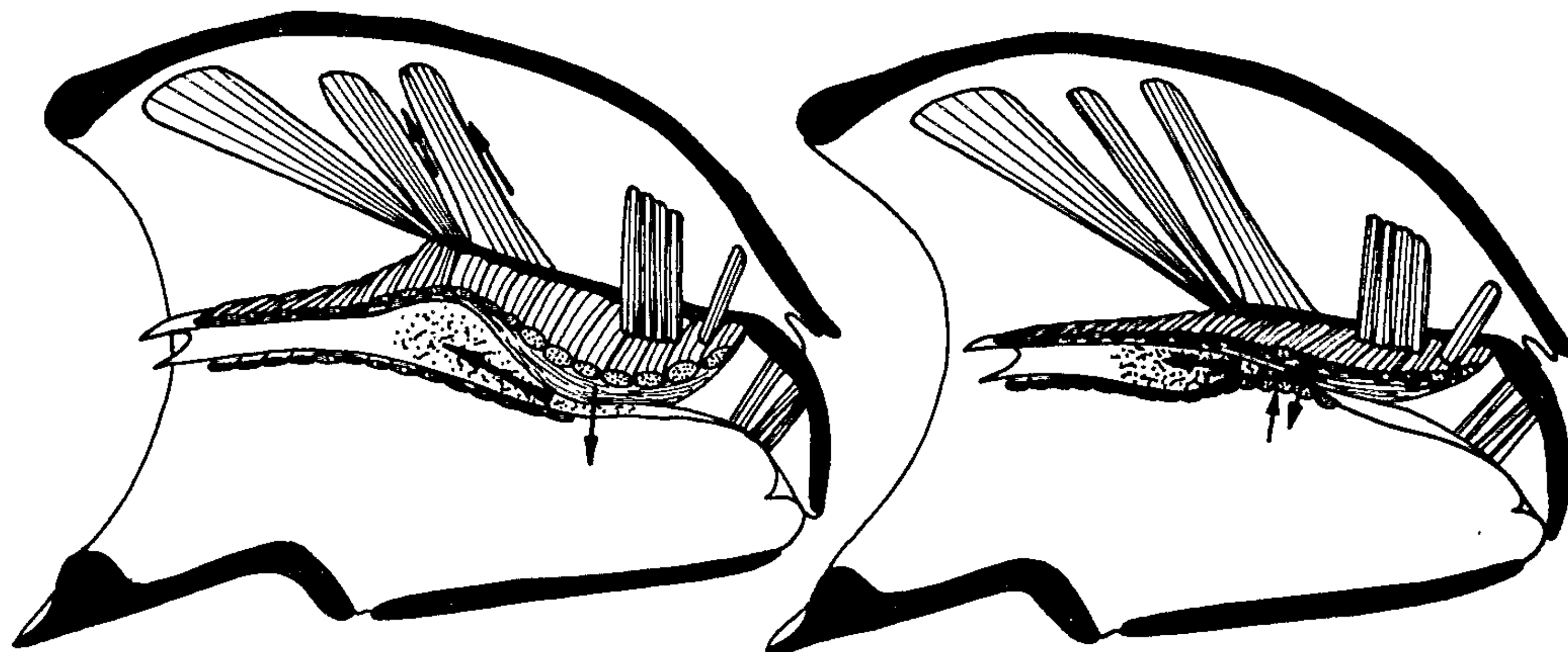


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Deuxième temps : la nourriture est poussée par la compression des muscles cibariaux *ceph*, les muscles 16 et 17 se contractent et dilatent le prépharynx, provoquant l'aspiration de la nourriture.

Fig. 3. — Troisième temps : les compresseurs prépharyngiens poussent la nourriture dans le pharynx.

le long du prépharynx; en outre il est pourvu d'une musculature très puissante, consistant en compresseurs transverses tendus dorsalement (*ceph*) et ventralement (*cpph*) entre les deux baguettes, en fibres longitudinales (*lpph*), en dilatateurs dorsaux à chef clypéal (12, 13), ainsi qu'en muscles frontaux s'insérant sur les baguettes *sc ep* (15, 16, 17).

Au contraire l'hypopharynx (*hph*) est un lobe membraneux ne portant que deux petits sclérites latéraux, et pourvu d'une musculature faible.

Ces dispositifs permettent de supposer que dans un premier temps la nourriture est aspirée par la dilatation des muscles cibariaux (12 et 13) et des compresseurs du labre (1) (*fig.* 1). Dans un second temps, le cibarium se contracte puissamment sous l'action des compresseurs transverses *ceph* et presse les aliments contre l'hypopharynx (*fig.* 2). Le prépharynx se dilate alors du fait de la contraction des grands muscles frontaux 15 et 16 (la position postérieure du 17 fait penser que ce muscle joue surtout un rôle d'adducteur du labre). Ainsi le prépharynx représente une sorte de pompe rudimentaire provoquant l'aspiration des particules alimentaires. Celles-ci sont enfin poussées vers le pharynx par l'action des muscles semi-circulaires ventraux (*cpph*) et de la portion postérieure des compresseurs *ceph* (*fig.* 3).

Le dernier temps de l'ingestion consiste en la traversée du pharynx lui-même. Son orifice, qui représente la bouche morphologique, est repérable par l'apparition d'une musculature annulaire (*ann*) accompagnée de fibres longitudinales; son trajet est marqué par une série de dilatateurs dorsaux et ventraux. Comme chez de nombreux Insectes, le jeu combiné de ces muscles entraîne la nourriture dans une sorte de jabot (« Kaumagen » de Beier) (*loc. cit.*) (« œsophagus » de Hinton) ([6]), dont les parois internes sont recouvertes de plusieurs séries de dents chitineuses orientées vers l'arrière. Sa musculature est très puissante et ce n'est qu'à partir de ce jabot que s'opère le broyage des aliments.

Enfin, il est intéressant de remarquer qu'un dispositif assez comparable, impliquant un fonctionnement analogue, a été récemment décrit par Evans ([7]) sur un adulte d'*Atomaria ruficornis*, Coléoptère Cryptophagide fort éloigné des larves d'*Elminthidæ*, mais possédant comme elles un régime microphage, puisqu'il se nourrit de spores de Champignons.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) F. Brocher, *L'aquarium de chambre*, Payot, Paris, 1913.
([2]) H. Bertrand, *Ann. Sc. nat.*, (11), 2, 1939, p. 299-412.
([3]) M. Beier, *Eos*, 24, 1948, p. 123-211.
([4]) J. Delachambre, *Trav. Lab. Zool. Fac. Sc. Dijon*, n° 53, 1963.
([5]) J. Delachambre, *Trav. Lab. Zool. Fac. Sc. Dijon* (sous presse).
([6]) H. E. Hinton, *Trans. R. Ent. Soc. London*, 89, n° 7, 1939, p. 134-184.
([7]) M. E. G. Evans, *Trans. R. Soc. Edinburgh*, 64, n° 14, 1961, p. 297-399.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

PARASITOLOGIE. — *Transmission au Mouton de* Stilesia globipunctata, *Rivolta* 1874 (Cestoda, Anoplocephalidæ), *à partir de divers Acariens Oribates* (1). Note (*) de MM. **Michel Graber** et **Jean Gruvel**, présentée par M. Clément Bressou.

Dans les zones sahéliennes de la République du Tchad, la transmission au Mouton de *Stilesia globipunctata* Rivolta 1874, est liée à l'absorption, par l'animal, de divers Acariens Oribates appartenant à la famille des Scheloribatidæ; *Scheloribates perforatus* Wallwork 1964 et *S. parvus conglobatus* Wallwork 1964, et à la famille des Ceratozetidæ.

Les auteurs donnent une description succincte des cysticercoïdes mis en évidence à la dissection des Acariens parasités.

Le cycle évolutif des Cestodes *Anoplocephalinæ* du genre *Moniezia* est actuellement bien connu et une quarantaine d'espèces d'Acariens Oribates peuvent servir d'hôtes intermédiaires.

Par contre, les cycles évolutifs des Cestodes *Thysanosominæ* ont été peu étudiés. Quelques essais concernant *Thysanosoma actinioides* (2), *Thysaniezia ovilla* et *Avitellina centripunctata* [(3), (4), (5), (6)] ont été effectués; mais les espèces du genre *Stilesia* et notamment *Stilesia globipunctata* Rivolta 1874, ont été complètement délaissées.

Stilesia globipunctata ou « Ténia frisé » est un petit Cestode du duodénum dont le scolex se loge profondément dans des nodules de 2 à 3 cm qui font saillie à la surface de l'intestin grêle. Cette espèce affecte environ 32 % du cheptel ovin de la République du Tchad (7). Généralement bien tolérée, elle ne devient pathogène que lorsque les nodules d'implantation sont très abondants et dépassent en nombre la cinquantaine.

Des essais ont été entrepris au Laboratoire de Farcha, Fort-Lamy (République du Tchad), de 1962 à 1964, dans le but de rechercher les Oribates qui interviennent dans la transmission de ce parasite. La technique suivie est classique et consiste :

A. à recueillir les Oribates dans des zones infestées d'œufs de *Stilesia* naturellement ou artificiellement et à les déterminer;

B. à mettre en évidence les cysticercoïdes présents;

C. à faire absorber les Acariens à des moutons préalablement déparasités et à vérifier par l'autopsie s'ils hébergent ou non des *Stilesia.*

A. *Récolte et détermination des Oribates.* — Trois zones riches en Oribates ont été choisies à l'intérieur de la concession du Laboratoire de Farcha.

Sur la première zone Z 1, cinq millions d'œufs de *Stilesia globipunctata* provenant du broyage d'anneaux mûrs prélevés sur des moutons atteints de Stilésiose ont été répandus en décembre 1962.

La seconde Z 2, infestée naturellement en 1962 par des moutons porteurs de *Stilesia*, a été clôturée en décembre de la même année afin d'éviter toute nouvelle introduction.

La troisième zone Z 3, située sur les bords du fleuve Chari, constitue le parcours habituel des moutons du Laboratoire. Achetés à l'extérieur, ces moutons sont porteurs de Cestodes toujours fort nombreux, ce qui assure la contamination régulière du terrain.

La récolte des Acariens est faite soit par lavage, soit par chauffage dans un appareil du type Berlèse, à partir de mottes de terre prélevées dans l'une ou l'autre zone.

De septembre 1963 à juin 1964, les Oribates suivants ont été récoltés :

— sur Z 1, les espèces dominantes appartiennent à la famille des *Scheloribatidæ* et sont : *Scheloribates perforatus* Wallwork 1964 ([8]) et *Scheloribates parvus* ssp. *conglobatus* Wallwork 1964. Ce sont des Oribates de taille moyenne (500 à 600 μ), ovoïdes et brun foncé. Ils ont tendance à vivre groupés dans le sol où ils forment quelquefois des colonies assez importantes.

Scheloribates perforatus semble être l'espèce dominante de janvier à avril et *S. parvus conglobatus* de mai à juin;

— sur Z 2 et Z 3 ils appartiennent à la famille des *Ceratozetidæ*. La détermination des espèces est encore en cours. L'une d'entre elles, très abondante, *Africacarus calcaratus* Wallwork 1964, pourrait être retenue comme vecteur possible. Ces *Ceratozetidæ* sont globuleux, brun foncé, portant parfois à la partie antérieure du notogaster une petite zone circulaire plus claire, bordée latéralement de deux petits points rouges. Ils sont beaucoup moins grégaires que les *Scheloribates*.

B. *Mise en évidence des cysticercoïdes.* — Des cysticercoïdes ont été rencontrés dans la cavité générale d'un certain nombre de *Scheloribates perforatus*, au taux de 6 °/₀₀ pour 1380 Acariens disséqués. Ils se présentent sous deux tailles différentes, les unes mesurant $96\text{-}97 \times 90$ μ, les autres $180\text{-}200 \times 140$ μ. D'aspect sphérique ou ovoïde, ils sont entourés par une double enveloppe extérieure plus ou moins bien délimitée, donnant l'impression chez certains exemplaires d'une enveloppe unique. Ils possèdent, en outre, une invagination céphalique peu distincte et quatre ventouses visibles à un fort grossissement (*fig.* 1 et 2).

Leur énucléation est très laborieuse car ils adhèrent fortement aux tissus de l'hôte et sont noyés dans une énorme masse graisseuse, ce qui n'est pas le cas de cysticercoïdes de *Moniezia*. De ce fait, beaucoup d'entre eux passent inaperçus; ceci se traduit par une différence sensible entre le taux de *Scheloribates perforatus* contaminés et le nombre bien plus grand de scolex de *Stilesia globipunctata* dénombrés à l'autopsie des moutons infestés expérimentalement à partir des mêmes Oribates.

La difficulté d'extraire les cysticercoïdes est telle qu'il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de les retrouver, ni chez *Scheloribates parvus conglobatus*, ni chez les *Ceratozetidæ* des zones 2 et 3, alors que les moutons ayant avalé ces Oribates donnent à l'autopsie des scolex de *S. globipunctata*.

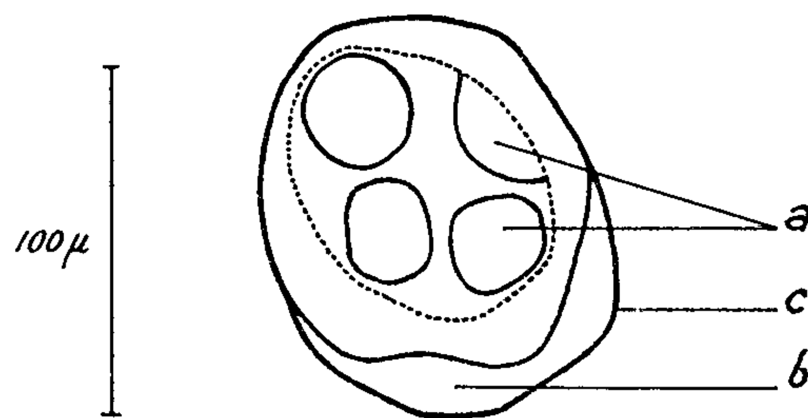


Fig. 1. — Cysticercoïde de *Stilesia globipunctata* (à partir de *Scheloribates perforatus*).
a, ventouses; *b*, invagination céphalique; *c*, enveloppe extérieure.

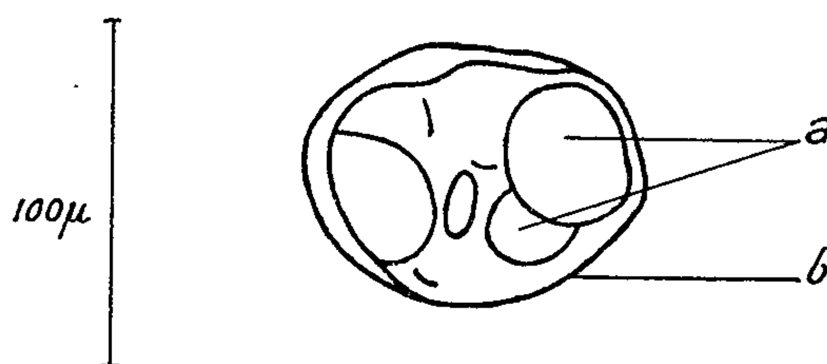


Fig. 2. — Cysticercoïde de *Stilesia globipunctata* (à partir de *Scheloribates perforatus*).
a, ventouses; *b*, enveloppe extérieure.

C. *Infestation expérimentale des moutons.* — Trente-neuf moutons ont été utilisés et soumis à un traitement préalable à base d'arséniate d'étain [9] (1 g par tête) et de 14 015 R. P. (100 mg/kg), de manière à les débarrasser totalement de leurs Cestodes. Cette façon d'opérer s'est révélée satisfaisante puisque les neuf moutons témoins n'ont montré à l'autopsie que des nodules de *Stilesia* vides, sans scolex ni Cestodes en voie de développement.

Les animaux ainsi préparés ont été placés dans des stalles cimentées et nourris, dès leur arrivée, avec du fourrage vert coupé sur les bords du Chari, dans des zones sablonneuses désertes.

Le contrôle quotidien de chaque botte de fourrage a été rigoureux et seules les herbes dépourvues d'Oribates ont été distribuées. Plus tard, des branches d'arbre, également contrôlées, ont été ajoutées à la ration.

Les Acariens, originaires des différentes zones à l'étude, ont été administrés aux moutons dans de l'eau, « à la bouteille ».

1. *Oribates de la zone* 1. — Dix-neuf moutons ont reçu chacun de 197 à 507 *Scheloribates perforatus* et, dans la mesure du possible, en une seule fois. Des résultats positifs ont été obtenus chez huit d'entre eux (2 à 94 nodules par animal) avec un total de 250 scolex pour 6 321 Oribates

distribués. Dans les conditions expérimentales, le taux d'infestation réel pour *Scheloribates perforatus* est donc de 39,5 ‰.

— *Scheloribates parvus conglobatus* paraît être plutôt un vecteur accidentel; une faible proportion d'Acariens est parasitée : 3 sur 1 465, soit 2 ‰. L'infestation n'a été positive que chez l'un des quatre animaux mis en expérience.

2. *Oribates de la zone* 2 *et de la zone* 3. — Sur 16 moutons employés, *Stilesia globipunctata* a été recueilli dans l'intestin de 9 d'entre eux. Le nombre de scolex comptés est bien moins élevé que lors des infestations précédentes; il varie de 1 à 12. La proportion réelle d'Acariens parasités est de 12,5 ‰ dans le cas de Z 3 et de 7 ‰ dans le cas de Z 2.

En ce qui concerne la zone 2, l'expérience prouve que les cysticercoïdes de *Stilesia globipunctata* sont capables de survivre plus d'un an dans la cavité générale de l'Acarien. Ils demeurent donc très longtemps dangereux pour les hôtes définitifs qui les absorbent.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme J. Lanusse.

(2) R. W. ALLEN, *J. Parasit.*, 45, 1959, p. 537-538.

(3) V. A. POTEMKINA, *C. R. Acad. Sc.* *U. R. S. S.*, 43, 1944, p. 43-44.

(4) A. M. NADAKAL, *J. Parasit.*, 46, 1960, 5 (sect. 2), p. 12.

(5) I. B. SOKOLOVA et V. Y. PANIN, *Trd. Inst. Zool. Akad. N. Kazakh.*, 1960, p. 145-149.

(6) M. I. KUZNETZOV, *Veterinaryia* (Moscou), 39, 1962, 7, p. 46-47.

(7) M. GRABER et J. SERVICE, *Rev. Élev. Med. Vet. Pays Trop.*, 1964 (sous presse).

(8) J. A. WALLWORK, *Rev. Zool. Bot. Afr.*, 1964 (sous presse).

(9) P. CASTEL, M. GRABER, G. GRAS et CHHAY-HANGHENG, *Rév. Élév. Méd. Vét. Pays Trop.*, 13, 1960, p. 57.

(*Laboratoire Central de Recherches vétérinaires de Farcha, Fort-Lamy, Tchad.*)

ÉTHOLOGIE. — *Un cas d'offrande nuptiale chez les Hétéroptères.* Note (*) de M. **Jacques Carayon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cas d'offrande nuptiale comportant lors de l'accouplement, non pas la simple émission par le mâle de salive ou de sécrétions alléchantes, mais la présentation à la femelle d'un objet prélevé dans le milieu extérieur, sont rares chez les Insectes. On ne les connaît que dans la famille des Diptères Empididés, chez lesquels le don nuptial que les mâles font aux femelles varie suivant les espèces et consiste le plus souvent en une proie enveloppée ou non de soie.

Le cas rapporté ici est le premier qui concerne des Insectes non prédateurs appartenant à l'ordre des Hétéroptères. Il s'observe chez certains Lygéidés tropicaux du genre *Stilbocoris*, particulièrement chez *S. natalensis* (Dist.). Cette espèce, commune et largement répartie en Afrique, n'avait jamais été récoltée qu'au piège lumineux. En examinant nombre de ses représentants ainsi capturés, mon attention fut attirée par le fait que beaucoup d'entre eux, *uniquement des mâles*, portaient une graine, toujours de même nature, solidement fixée à l'apex de leur rostre.

Pour élucider les raisons d'un tel transport, inhabituel chez les Lygéidés granivores, il importait en premier lieu de connaître le véritable biotope des *Stilbocoris*. M. Émile Lavabre eut la grande obligeance de le rechercher sur ma demande en Côte-d'Ivoire et découvrit que *S. natalensis* habite la litière végétale au pied des *Ficus*, dont il utilise les graines pour se nourrir. Des spécimens vivants de ce Lygéidé, envoyés en France, constituèrent le point de départ d'un élevage, maintenant entretenu au laboratoire depuis plusieurs années, avec comme seule source de nourriture des figues sèches du commerce préalablement ouvertes.

Ceci permit de constater que les larves à tous les stades et les femelles de *S. natalensis* s'alimentent aux dépens des graines généralement laissées en place dans les figues ou parfois transportées, mais à une faible distance et pendant peu de temps. Les mâles au contraire, dès le troisième jour qui suit leur mue imaginale, s'emparent tous d'une graine, après l'avoir rapidement dégagée de la pulpe à l'aide de leurs pattes antérieures, et la portent en permanence ou presque fixée, sans doute par les stylets, au bout de leur rostre (*fig.* 1). Bien qu'une telle charge paraisse relativement lourde et volumineuse pour eux, ils la conservent des jours entiers et peuvent avec elle gravir agilement des parois verticales ou voler sur d'assez longs trajets.

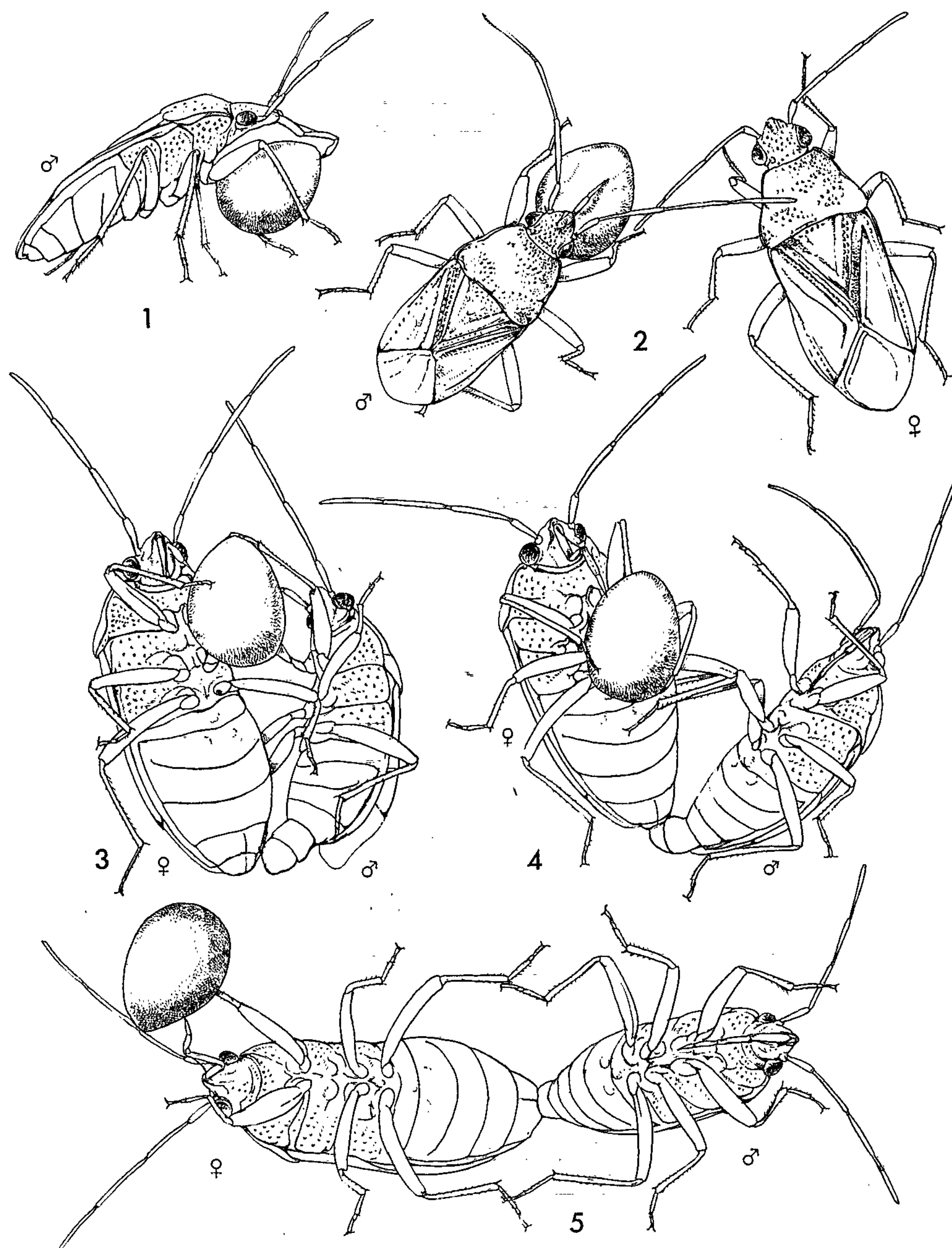
Très actifs, les mâles porteurs de graines se déplacent beaucoup et souvent en quête de femelles. Lorsqu'ils en rencontrent une, ils s'en approchent aussitôt, généralement par derrière, puis, sans la toucher, prennent à côté d'elle une posture caractéristique : leur corps oblique

par rapport au sien, leur tête proche de la sienne, mais un peu en retrait, présentant ainsi la graine à portée des yeux et des antennes de la femelle (*fig.* 2). Chaque mâle se trouvant dans une telle posture, où l'on peut déjà deviner un geste d'offrande, commence un curieux manège. Fléchissant alternativement les pattes d'un côté et de l'autre, il exécute des séries de rapides oscillations séparées par des instants de repos. Sans modifier beaucoup sa position, il tend à se rapprocher de la femelle en augmentant la fréquence et l'amplitude de ses oscillations. De temps à autre, il cesse momentanément de frétiller ainsi et, déplaçant la pointe de son rostre, pique en divers points la graine qu'il fait de plus tourner entre ses pattes antérieures. Ces piqûres ne semblent pas faites pour prélever de la nourriture, mais uniquement pour injecter de la salive qui prédigère en partie la graine et la rend sans doute plus alléchante.

La femelle en effet, dans certaines périodes tout au moins, préfère beaucoup la graine « préparée » et présentée de la sorte à celles se trouvant, parfois en abondance, sur le sol. Elle demeure d'abord plus ou moins longtemps à peu près immobile et apparemment indifférente au don qui lui est offert, puis finit par s'y intéresser manifestement et cherche à l'atteindre de son rostre, tout en évitant le moindre contact avec le mâle. Celui-ci cesse alors complètement d'osciller et attend sans bouger que la femelle se décide à enfoncer ses stylets buccaux dans la graine, qu'il tient toujours, mais uniquement à l'aide des pattes antérieures. Une fois la femelle bien en train de piquer cette graine, le mâle, sans lâcher prise, accomplit un lent mouvement d'approche latérale qui amène son corps contre celui de sa partenaire, dont il arrive à saisir le dos avec ses pattes moyenne et postérieure droites; en même temps son pygophore devient très saillant et pivote jusqu'à placer les pièces copulatrices, déjà partiellement dressées, devant la fente de l'ovipositeur (*fig.* 3). Ce mouvement achevé, le mâle procède très vite à l'intromission et abandonne aussitôt la graine à la femelle, qui continue de s'en nourrir (*fig.* 4). Quelques instants plus tard, le couple prend la posture en opposition des extrémités abdominales (*fig.* 5), qui est très générale chez les Lygéidés, et la copulation se poursuit ainsi pendant 3 à 4 h.

Les mêmes individus peuvent ultérieurement s'accoupler à nouveau, soit entre eux, soit avec d'autres partenaires. Cependant, à condition d'être normalement nourries, les femelles déjà inséminées, surtout lorsqu'elles sont gravides, semblent répondre beaucoup moins facilement aux avances des mâles. Aussi est-il fréquent que ceux-ci poursuivent leur manège d'offrande auprès de femelles qui y restent insensibles ou s'enfuient.

Lorsqu'un mâle en activité génésique est dépourvu de graine, il n'entreprend pas, ou exceptionnellement — et alors sans aucune chance de succès —, de faire la cour à une femelle; il cherche d'abord à se procurer une graine, parfois en essayant de dérober celle que porte un autre mâle, ce qui donne lieu à de brefs combats.



L'offrande nuptiale chez *Stilbocoris natalensis*;
dessins exécutés d'après des photographies prises à l'éclair électronique (G × 8).

Fig. 1. — Mâle portant la graine, vu de profil; remarquer la position particulière du rostre.

Fig. 2. — Offrande par le mâle de la graine à la femelle.

Fig. 3. — Le couple, vu par-dessous, comme dans les figures suivantes, juste avant la copulation; la femelle commence à piquer la graine que le mâle tient encore.

Fig. 4. — Début de l'accouplement; le mâle vient de lâcher la graine.

Fig. 5. — Posture définitive de l'accouplement; la femelle continue de se nourrir.

Les mâles de *S. natalensis* présentent certains caractères sexuels secondaires, inconnus chez d'autres Lygéidés et paraissant corrélatifs de leur comportement prénuptial singulier. Deux de ces caractères sont vraisemblablement liés aux aptitudes dynamiques qu'exige le transport prolongé de la graine. Le plus visible de l'extérieur concerne le troisième article du rostre; chez le mâle, cet article, renflé ventralement et presque deux fois plus épais que chez la femelle, possède une musculature particulièrement développée qu'explique sa position lors du portage (*fig.* 1). L'autre caractère tient à l'existence chez le mâle, sous le premier tergite abdominal visible, d'une paire de larges muscles en éventails reliant ce tergite au thorax et manquant, ou du moins représentés par quelques fibres seulement, chez la femelle.

Les glandes salivaires principales, à peu près identiques dans les deux sexes de *S. natalensis* au moment de la mue imaginale, ne varient guère ensuite chez les femelles, mais s'accroissent beaucoup, surtout par allongement du lobe postérieur, chez les mâles qui doivent utiliser des quantités plus importantes de salive pour la « préparation » de la graine.

L'offrande nuptiale n'est sans doute pas un phénomène commun à tous les représentants du genre *Stilbocoris*. Elle n'a pu être observée chez plusieurs espèces de ce genre, dont les mâles transportent aussi des graines de *Ficus* ou d'autres Moracées, mais de façon moins fréquente et prolongée que chez *S. natalensis*. On peut supposer qu'initialement et dans bien des cas encore les graines ainsi transportées ne servent que de viatique permettant le franchissement d'espaces dépourvus de sources alimentaires. Ce serait secondairement et à la suite d'une évolution du comportement que les mâles de certaines espèces, telles que *S. natalensis*, utilisent les graines qu'ils transportent pour allécher les femelles.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(*Muséum national d'Histoire naturelle, Laboratoire d'Entomologie, 45 bis, rue de Buffon, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE. — *Répartition des ribonucléoprotéines et rôle directeur de l'ectoderme dans la segmentation de la bandelette embryonnaire, chez le Phasme* Carausius morosus *Br.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Louvet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La compréhension des mécanismes déterminant l'apparition de la segmentation ecto-mésodermique constitue l'un des problèmes majeurs de l'embryologie des Insectes. Avant d'avancer une hypothèse sur ces mécanismes, il importait de connaître la nature exacte des modifications qui permettent, dans un embryon de structure largement uniforme, la différenciation des zones segmentaires et intersegmentaires.

Nous avons choisi comme matériel de recherches les embryons de *Carausius.* Ce choix a été guidé par des raisons pratiques et des raisons théoriques : nous voulions savoir quels étaient les rôles respectifs de l'ectoderme et du mésoderme chez un Insecte peu évolué, à vésicules cœlomiques bien différenciées. On sait en effet que chez *Chrysopa* (Bock, 1940) ([1]), *Leptinotarsa* (Haget, 1953) ([2]), *Apis* (Sauer, 1954) ([3]), *Calliphora* (Alléaume, 1963) ([4]), seul l'ectoderme est capable d'autodifférenciation, l'évolution du mésoderme étant déterminée par l'ectoderme sus-jacent.

L'expérimentation microchirurgicale n'étant guère possible chez les jeunes embryons de *Carausius*, nous avons fait tout d'abord une étude histologique approfondie de la segmentation. Puis nous avons recherché si la répartition des ribonucléoprotéines (RNP) présentait, comme cela paraissait probable, des variations significatives accompagnant la segmentation de la bandelette embryonnaire.

Techniques. — Pour mettre en évidence les RNP cytoplasmiques, nos coupes histologiques sont colorées au bleu de toluidine phéniqué, puis différenciées par l'alcool à 70°. Nous avons vérifié sur notre matériel la spécificité de cette coloration, par l'action de la ribonucléase. Par des contrôles nombreux nous avons également établi la validité de nos techniques de fixation et de déshydratation ([5]).

Étude descriptive de la segmentation. — Nous avons tout d'abord recherché si la segmentation apparaissait plus précocement dans l'ectoderme que dans le mésoderme. Nous avons constaté que les deux feuillets se segmentent simultanément dans le gnathothorax, où le mésoderme forme une couche très mince étroitement appliquée contre l'ectoderme. Dans l'abdomen, en revanche, l'existence d'une grande masse de mésoderme ([6]) révèle la passivité de ce feuillet : tandis que la segmentation apparaît normalement dans l'ectoderme, elle n'affecte tout d'abord que le mésoderme situé au contact direct de l'ectoderme.

L'étude de la morphologie cellulaire confirme tout à fait le rôle prédominant du feuillet ectodermique. Dans les plus jeunes embryons, ce feuillet

est entièrement organisé en épithélium palissadique. En revanche, le mésoderme est alors formé de cellules indifférenciées, simplement étalées contre l'ectoderme, ou même globuleuses dans le mésoderme postérieur. Le mésoderme s'organise plus tard en épithélium palissadique cohérent pour édifier la paroi ventrale des vésicules cœlomiques. Cette organisation, qui intéresse progressivement les différentes régions de l'embryon, reste limitée aux cellules situées au contact de l'ectoderme. Ainsi, à certains stades, le mésoderme postérieur montre une couche de cellules cylindriques organisée au contact de l'ectoderme, tandis que les cellules qui échappent à ce contact forment encore une masse indifférenciée.

Enfin l'étude histologique montre que les régions modifiées par la segmentation (et où apparaissent les premiers signes de celle-ci) ne sont pas les segments mais bien les intersegments. Dans ces régions intersegmentaires, les noyaux émigrent au pôle interne des cellules ectodermiques, dont la hauteur finit par diminuer nettement, alors qu'elle reste constante partout ailleurs.

Répartition des ribonucléoprotéines. — Dans l'ectoderme d'un embryon non segmenté, les RNP sont fortement concentrées au pôle interne des cellules, qui est très basophile. Cette particularité apparaît dès que l'ectoderme peut être reconnu dans la zone embryogène. La basophilie cytoplasmique des cellules mésodermiques est plus faible et ne montre aucune polarité. Elle augmente ultérieurement; cette augmentation de basophilie précède de peu ou accompagne, l'organisation du mésoderme en épithélium palissadique. Elle est limitée aux cellules contiguës à l'ectoderme, comme le montre bien l'examen du mésoderme abdominal. Elle est particulièrement marquée au pôle cytoplasmique situé au contact de l'ectoderme. Toutefois, la polarité des cellules est moins nette dans le mésoderme que dans l'ectoderme. Enfin, l'étude des jeunes vésicules cœlomiques montre que les cellules mésodermiques sont d'autant moins « hautes » que l'ectoderme sus-jacent est moins basophile. A la limite, aucun élément mésodermique ne peut être trouvé dans le plan sagittal et dans les intersegments gnatho-thoraciques, où l'ectoderme a perdu sa basophilie caractéristique.

Conclusion. — Chez *Carausius*, les phénomènes initiaux de la segmentation apparaissent dans l'*ectoderme* de la bandelette embryonnaire et au niveau des *intersegments.* L'évolution du mésoderme paraît sans aucun doute conditionnée (ou « induite ») par celle de l'ectoderme sus-jacent.

Les variations de la morphologie cellulaire observables durant ces premiers stades de la segmentation sont liées à la répartition des RNP cytoplasmiques. Toutefois la nature de cette corrélation est difficile à préciser. En particulier, nous n'avons pas pu mettre en évidence une diminution de la basophilie ectodermique *précédant* l'apparition des intersegments. Nous ne savons pas si les variations de la teneur en RNP sont une cause ou une conséquence de la segmentation. De même, si nos prépa-

rations suggèrent fortement un passage des RNP de l'ectoderme au mésoderme, rien ne permet de dire que ces substances sont les agents de « l'induction » interdermique affirmée ci-dessus. Cependant, la nature chimique de l'induction n'ayant jamais été étudiée chez les Insectes, il nous paraît légitime de proposer une hypothèse de travail fondée sur nos observations.

Compte tenu de ce que nous avons constaté chez *Carausius* et de ce qui a été démontré par l'expérience chez d'autres Insectes, nous supposons que l'incapacité du mésoderme à s'autodifférencier ou même à se maintenir, en l'absence d'ectoderme, pourrait résulter d'une insuffisance ou d'une absence de la synthèse des RNP à l'intérieur des jeunes cellules mésodermiques. L'ectoderme fournirait au mésoderme soit des RNP, soit du RNA, soit un précurseur nécessaire à cette synthèse.

Nous n'ignorons pas que d'autres hypothèses tout à fait différentes pourraient expliquer ce que nous observons. En outre, celle que nous proposons paraît peu compatible avec certains travaux effectués sur les Vertébrés par divers spécialistes de l'embryologie chimique. Mais les faits que nous avons observés ne sauraient être comparés sans précaution à l'induction neurogène des Vertébrés, bien que le comportement des RNP chez *Carausius* évoque certaines observations de Brachet (7) sur les Amphibiens.

En définitive, nous pensons que la différenciation du mésoderme est due à une série de stimulus provenant de l'ectoderme. Les faits décrits ici ne doivent représenter que la phase la plus précoce de ces phénomènes.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) E. Bock (Fr. Seidel et G. Krause), *Naturwiss*, 28, 1940, p. 433.
(2) A. Haget, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 87, 1953, p. 123.
(3) E. Sauer, *Roux' Arch.*, 147, 1954, p. 302.
(4) N. Alléaume, *P. V. Soc. Sc. phys. et nat. Bordeaux*, 1962-1963, p. 58.
(5) J.-P. Louvet, *P. V. Soc. Sc. phys. et nat. Bordeaux*, 1964 (sous presse).
(6) J.-P. Louvet, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 89, nos 5-6, 1964 (sous presse).
(7) J. Brachet, *Embryologie chimique*, 2e éd., Masson, Paris, 1947.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Bordsaux, 40, rue Lamartine, Talence, Gironde.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Culture, sur milieu synthétique, de la partie postérieure de l'appareil urogénital de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note de M. **Albert Raynaud** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans des publications antérieures (2) la différenciation sexuelle normale de l'embryon d'Orvet (*Anguis fragilis L.*) a été décrite. Les testicules se différencient à partir du stade de 75-85 mg; les ovaires à partir des stades de 90 à 100 mg; chez les mâles, les canaux de Müller régressent entre les stades de 120 et 160 mg mais ils sont déjà plus étroits que ceux des femelles à partir du stade de 80 mg. Les canaux de Wolff persistent chez les fœtus des deux sexes pendant tout le développement intra-utérin. La morphogenèse normale des organes génitaux externes offre la particularité de s'effectuer d'une manière à peu près semblable dans les deux sexes (3).

Les réactions aux hormones sexuelles, du tractus génital embryonnaire ont été récemment étudiées [(4), (5)]; mais pour pénétrer plus avant dans la connaissance des mécanismes physiologiques intervenant dans la différenciation sexuelle normale, il était nécessaire d'étudier comment évoluent les ébauches sexuelles de l'embryon (conduits génitaux, phallus, etc.) en l'absence des glandes génitales embryonnaires. Pour cela deux méthodes ont été utilisées : la destruction au moyen d'étroits faisceaux de rayons X, des gonades de l'embryon (ces expériences sont encore en cours) et la culture *in vitro* sur un milieu rigoureusement anhormonal, de la partie

Explication des Figures.

Fig. 1. — Photographie (G × 17) d'un explant de l'appareil urogénital d'un embryon d'Orvet de 120 mg cultivé pendant 6 jours sur le milieu 199 [Cl., cloaque; c. M., canal de Müller; G., glande génitale (ovaire); I. intestin postérieur; MES., mésonéphros; PH., phallus].

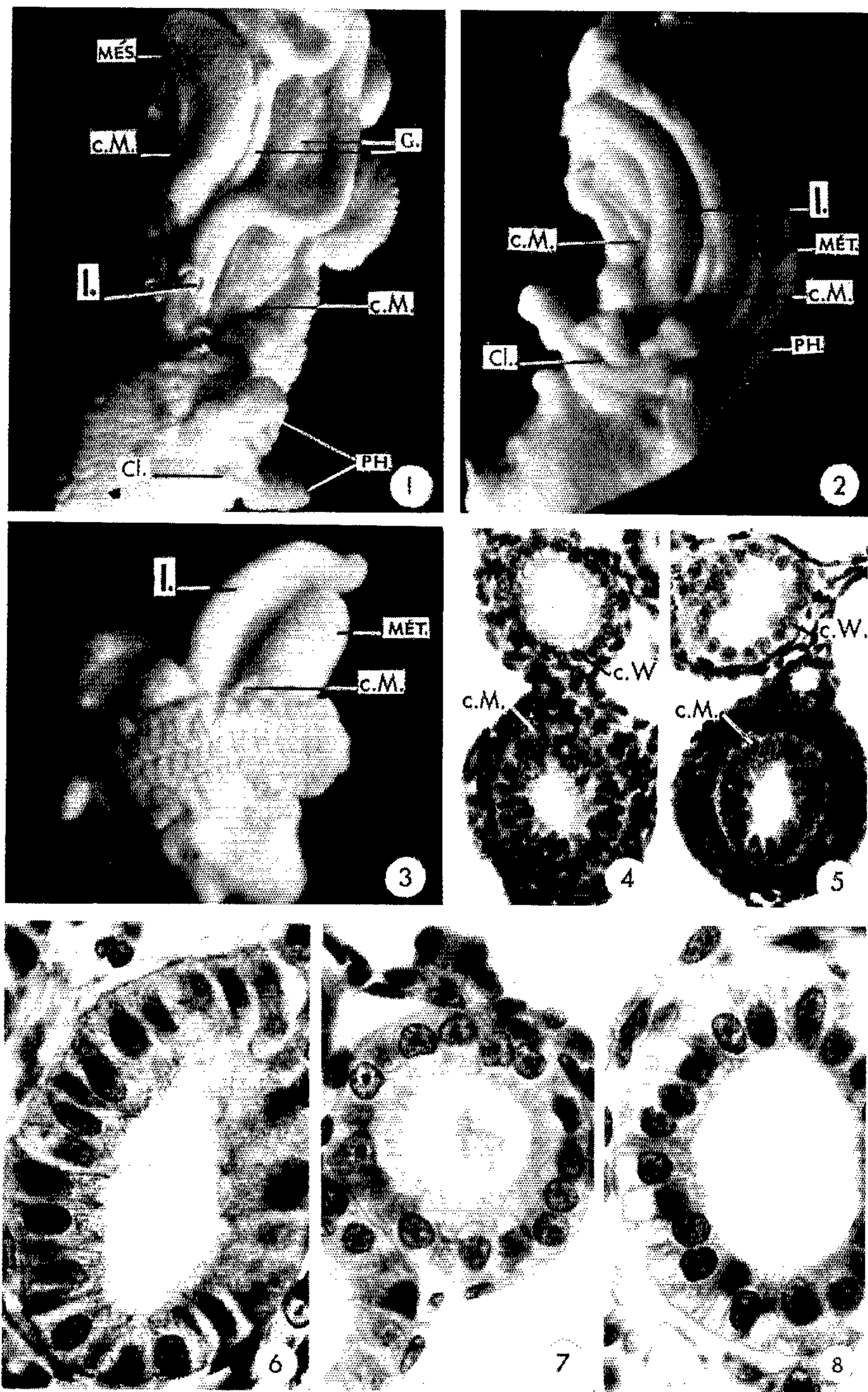
Fig. 2. — Photographie (G × 17) d'un explant de la partie postérieure du tractus urogénital d'un embryon femelle d'Orvet de 120 mg, après 6 jours de culture sur milieu 199. Il existait dans cet explant un fragment microscopique d'ovaire gauche. Les canaux de Müller (c. M.) sont courts.

Fig. 3. — Photographie (G × 19) d'un explant de la partie postérieure du tractus urogénital d'un embryon femelle d'Orvet de 120 mg, cultivé pendant 9 jours sur le milieu synthétique 199; il est totalement dépourvu de glande génitale et de tissu surrénalien; les canaux de Wolff sont continus le long des métanéphros (MÉT.); seules persistent les extrémités caudales des canaux de Müller (c. M.).

Fig. 4. — Conduits génitaux de l'explant de la figure 3; noter la réduction de la hauteur de l'épithélium du canal de Wolff (c. W.). (c. M., canal de Müller). (G × 320).

Fig. 5. — Conduits génitaux de l'explant de la figure 1 (G × 309).

Fig. 6, 7 et 8. — Sections transversales (photographies au même grossissement (immersion) (G × 370)) du canal de Wolff: d'un embryon femelle normal d'Orvet (*fig.* 6); dans un explant femelle dépourvu de gonades et de surrénales, après 9 jours de culture sur milieu 199 (*fig.* 7); chez un embryon femelle traité par 28 μg de benzoate d'œstradiol (*fig.* 8).


MÉS.
c.M.
G.
I.
c.M.
Cl.
PH.
1
I.
c.M.
MÉT.
c.M.
PH.
Cl.
2
I.
MÉT.
c.M.
3
c.W
c.M.
4
c.W.
c.M.
5
6
7
8

postérieure du tractus génital située caudalement par rapport aux glandes génitales. C' est cette dernière expérience qui fait l'objet de cette Note.

Matériel et techniques. — L'expérience a été réalisée sur de jeunes embryons d'Orvet ayant atteint un stade de développement (120 mg) légèrement postérieur à celui de la différenciation sexuelle des glandes génitales. Dans une salle de culture, les œufs ont été prélevés dans les oviductes d'une femelle gravide et les embryons retirés hors des œufs et placés dans quelques gouttes d'une solution de tyrode; puis selon la technique préconisée antérieurement [6], la partie dorsale du tronc de l'embryon a été excisée; ensuite, ici, le segment du tronc situé caudalement par rapport aux gonades a été détaché par deux sections transversales, l'antérieure passant juste en arrière (caudalement) des gonades, l'incision postérieure passant en arrière du cloaque; ce segment est dépourvu de glandes génitales, il contient la partie postérieure des gonoductes, la partie caudale des mésonéphros, les métanéphros, l'urodæum et les ébauches phalliques. Cet explant est déposé, selon la méthode de E. Wolff, dans un godet à micrographie sur un gel de gélose; il baigne par sa face inférieure, dans un milieu nutritif constitué par 6 à 7 gouttes de milieu synthétique 199 [milieu de Morgan, Morton et Parker (1950)], simplifié, préparé par le service de Sérothéraphie de l'Institut Pasteur [*voir* [6]], additionné de néomycine Diamant (220 μg/ml); le godet à micrographie recouvert d'un couvercle de verre scellé à la paraffine est ensuite placé dans une étuve à culture, réglée à 23°. Cinq explants ont été ainsi isolés et cultivés; ils provenaient d'embryons de sexe femelle, comme l'a montré l'étude histologique des gonades, dans la partie antérieure du tronc des embryons. Deux autres explants, plus étendus et contenant les ébauches des glandes génitales (ovaires) ont été également placés *in vitro* dans les mêmes conditions. Toutes ces cultures ont été faites dans des conditions d'asepsie rigoureuse.

Les explants ont été fixés après 6 jours (3 explants) et 9 jours (4 explants) de culture (le milieu nutritif avait été changé une seule fois au cours de l'expérience); après fixation dans le mélange de Bouin, les explants (*fig.* 1-3) ont été étudiés : dans l'un des cinq premiers (*fig.* 2) existe un rudiment (de 90 × 100 × 125 μ) de la partie caudale de l'ovaire gauche; dans un autre, un minuscule amas cellulaire indifférencié; les trois autres explants (l'un d'eux est représenté sur la figure 3) sont totalement dépourvus de gonades et de tissu surrénalien. Dans l'un des deux explants qui contenaient les ovaires au moment de la mise en culture, les gonades sont en partie nécrosées; dans l'autre (*fig.* 1) les ovaires sont en bon état mais plus minces et un peu moins bien différenciés que chez les embryons normaux.

Résultats obtenus. — L'étude microscopique, sur coupes sériées, des explants, m'a permis de faire les constatations suivantes :

a. Les canaux de Wolff (*fig.* 4, 5 et 7) ont persisté dans tous les explants, après 6 ou 9 jours de culture sur le milieu synthétique, rigoureusement

anhormonal, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de fragments de glande génitale dans l'explant. Ces canaux descendent sur les bords de la partie caudale des mésonéphros puis des métanéphros et après avoir reçu l'uretère, ils vont s'ouvrir dans l'urodæum. A titre d'exemple, dans un explant totalement dépourvu de reste gonadique, fixé 9 jours après la mise en culture, le diamètre des canaux de Wolff est de 35 à 50 μ dans leur portion supérieure et il atteint 40 à 55 μ à hauteur de la partie moyenne des métanéphros; dans cet explant, l'épithélium du canal est formé (*fig.* 4) de cellules cubiques (de 12 à 15 μ de hauteur) dont le noyau, sphérique, est en position basale. On n'observe pas de mitoses dans ces canaux, ou elles sont rares.

b. Les mésonéphros (leurs portions caudales) sont formés de tubules éosinophiles ne présentant pas de multiplication cellulaire; les métanéphros, présents en totalité dans les explants sont formés de tubules en croissance montrant de très nombreuses mitoses.

c. Les extrémités postérieures des canaux de Müller sont présentes dans les explants, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de fragment ovarien dans l'explant : leur épithélium est formé de hautes cellules cylindriques souvent en mitose; mais la longueur de la partie postérieure du canal qui est présente est variable : elle est toujours réduite dans les explants dépourvus d'ovaires ou n'en contenant qu'un minuscule fragment (*fig.*2 et3); la totalité du canal de Müller est présente dans les explants femelles contenant les ovaires (*fig.* 1).

d. Les phallus se sont différenciés dans les explants, même dans ceux totalement dépourvus de glande génitale : cette différenciation consiste en un allongement du sillon spermatique, en un modelage des parois qui présentent des renflements et des dépressions, en l'apparition de parties saillantes à l'extrémité distale et en l'approfondissement des sillons transversaux sur la face médio-dorsale du phallus; elle est sensiblement comparable à celle qui s'effectue aux mêmes stades, chez les embryons normaux.

Discussion. — *a.* Les expériences relatées ci-dessus montrent que le canal de Wolff des embryons d'Orvet se maintient au moins pendant 9 jours, en culture *in vitro*, dans des explants ne contenant qu'une extrémité caudale très courte des mésonéphros; pendant cette durée d'explantation le canal n'exerçait vraisemblablement pas de rôle fonctionnel. D'autre part, ce canal s'est maintenu pendant 9 jours *in vitro* dans les explants dépourvus de glande génitale et cultivés dans un milieu strictement anhormonal; la persistance des canaux de Wolff chez les embryons femelles normaux des Reptiles pendant toute la durée du développement embryonnaire n'est donc pas conditionnée par une action hormonale mais résulte des capacités inhérentes aux cellules wolffiennes elles-mêmes (7); toutefois, dans les explants, les cellules wolffiennes ne présentaient pas de mitoses, différant en ceci des cellules müllériennes.

La structure du canal de Wolff dans les explants dépourvus de gonades et cultivés sur milieu synthétique ne diffère que légèrement de celle du

canal de Wolff des embryons normaux des deux sexes; cependant les noyaux de ses cellules (*fig.* 7) sont un peu plus petits, moins allongés que ceux du canal de Wolff normal; ils sont toujours placés en position basale dans la cellule et surmontés d'une épaisse couche de cytoplasme (dans celle-ci on discerne une région plus claire, supra nucléaire). Ces différences pourraient être le résultat d'une déficience hormonale (ovarienne); en tous cas, ces canaux de Wolff des explants (« castrats ») diffèrent dans leur structure de ceux (*fig.* 8) des embryons des deux sexes traités par une hormone œstrogène ([5]). L'effet de l'hormone œstrogène représente donc une action positive et non un « effet de castration », indirect (comparer les figures 6, 7 et 8).

b. Dans les explants d'embryons femelles, totalement dépourvus d'ovaires ou ne renfermant qu'un rudiment de cette glande, il ne persiste que les parties caudales des canaux de Müller, de longueur variable mais toujours réduite par rapport à la longueur du segment des canaux de Wolff qui persiste; cette réduction est-elle due à l'absence des sécrétions ovariennes ou à d'autres facteurs ? Ce problème est à l'étude.

c. La différenciation présentée par les ébauches phalliques *in vitro*, sur milieu de culture synthétique, anhormonal, dans les explants dépourvus de gonades, montre que cette étape du développement des phallus peut se réaliser dans des conditions anhormonales.

(1) Avec l'assistance technique de M[lles] J. Defoort et M.-C. Lefebvre.

(2) A. Raynaud, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1960, p. 210-230; *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4144 et 4850.

(3) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1966 et 2721.

(4) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3628.

(5) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4134.

(6) A. Raynaud, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 88, 1963, p. 239-250.

(7) Chez les fœtus de Mammifères (Rat), par contre, le canal de Wolff régresse en 3 jours, *in vitro* (A. Jost et B. Bozic, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 647).

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, 20, rue des Moulins, Sannois, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Les réponses de la zone glomérulaire surrénalienne à l'action de la thyroxine ou du benzylthiouracile chez des rats traités simultanément par la réserpine.* Note (*) de M. **Claude Bugnon**, Mmes **Daniele Lenys** et **Nicole Moreau**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat blanc, l'administration de réserpine pendant 5 à 6 jours ne modifie pas les réactions de la zone glomérulaire aux actions de la thyroxine ou du benzylthiouracile sur le néphron. Ces résultats ont été discutés après confrontation avec les réponses de l'axe hypophyso-surrénalien aux mêmes circonstances expérimentales.

Nous avons déjà étudié le comportement de la zone glomérulaire du Rat dans diverses circonstances expérimentales [(1) à (9)], en particulier après administration de thyroxine ou de benzylthiouracile [(5), (6)]. Nos résultats ont été envisagés dans le cadre des problèmes :

— de la zonation fonctionnelle du cortex surrénalien (2);

— des relations entre la thyroïde et le cortex surrénalien, dont celles avec la zone glomérulaire [(3), (5), (6)];

— enfin du contrôle de cette zone par l'épiphyse (7) ou par les appareils juxta-glomérulaires [(1), (4), (5), (6), (8)].

Par ailleurs, nous avons déjà rapporté aussi nos observations sur les variations morphologiques de l'axe hypophyso-surrénalien du Rat traité par la réserpine [(10), (11)]. C'est au cours de ces derniers travaux que nous avons pu faire des constatations sur la zone glomérulaire des sujets traités par la réserpine seule ou par les associations réserpine-thyroxine et réserpine-benzylthiouracile.

Matériel et techniques. — Ce travail porte sur 25 rats blancs Wistar adultes, dont 13 témoins et 12 sujets traités pendant 5 à 6 jours :

— 4 par la réserpine seule;

— 3 par la réserpine associée au benzylthiouracile;

— 5 par la réserpine associée à la thyroxine.

Les substances ont été administrées par voie sous-cutanée, à la dose individuelle quotidienne :

— de 0,25 mg pour la réserpine (ou 0,125 mg pour trois rats à la réserpine seule);

— 5 mg pour le benzylthiouracile;

— 0,5 mg pour la thyroxine.

Les surrénales gauches débitées en coupes à la paraffine de 3 à 5 μ ont été colorées par une méthode trichromique selon Masson, les surrénales droites fixées au formol neutre à 10 % débitées en congélation et traitées par le noir Soudan ou le Soudan III.

Résultats expérimentaux. — *Après réserpine isolée*, la zone fasciculée très élargie est constituée par de grosses cellules à cytoplasme acidophile

finement granuleux. La déplétion en enclaves lipidiques est presque totale sur toute sa largeur et la zone soudanophobe n'est plus limitée vers l'intérieur. La zone glomérulaire est amincie, à petites cellules très riches en enclaves soudanophiles.

Après réserpine-thyroxine, la zone fasciculée est encore plus large, très pauvre en lipides, mais on peut observer de nombreuses figures de mitoses dans son tiers externe. La zone glomérulaire est plus mince, constituée de très petites cellules et sa charge en lipides soudanophiles est très augmentée.

Après réserpine-benzylthiouracile, la zone fasciculée est moins élargie, riche en lipides dans son tiers externe, mais conserve des cellules dont la taille et l'aspect du noyau témoignent d'une certaine activation.

La zone glomérulaire hyperhémiée est très large, presque complètement soudanophobe, constituée de grosses cellules. Des figures de mitoses sont observables dans les régions externes.

Discussion et conclusion. — Les modifications de la zone fasciculée chez nos rats expérimentés témoignent de l'hypersécrétion d'ACTH entraînée par la réserpine qui provoque effectivement une très forte stimulation des cellules corticotropes [(10), (11)]. La thyroxine agit synergiquement avec l'ACTH sur cette zone et elle est responsable de phénomènes intenses d'hyperplasie. Le benzylthiouracile n'empêche pas une certaine stimulation cytologique par l'ACTH endogène (ce que nous avons vérifié par caryométrie (11) bien qu'il réduise fortement les phénomènes de déplétion lipidique et l'accroissement prolifératif de la zone fasciculée.

L'absence de modifications histochimiques (lipides et phosphatases alcalines) de la zone glomérulaire chez le Rat traité par la réserpine est connu (12). Chez nos sujets soumis aux seuls effets de ce produit, cette zone est plus mince à cause de l'augmentation de volume de la fasciculée, mais elle conserve des cellules et une charge en substances soudanophiles comparables à celles de nos témoins. Elle ne semble donc pas modifiée par l'hypersécrétion d'ACTH.

Après réserpine-thyroxine, elle est encore plus mince, sans doute pour une part en raison de l'accroissement plus important de la zone fasciculée, mais l'aspect des cellules et la charge lipidique plus forte indiquent une réponse aux effets rénaux de la thyroxine identique à celle que nous avions déjà observée après thyroxine isolée (5). Dans ce cas, la réserpine n'a donc pas supprimé cette réponse, mais la zone glomérulaire n'a réagi qu'aux perturbations hydrominérales provoquées par la thyroxine et elle n'est pas sensible comme la zone fasciculée à certains effets synergiques de l'ACTH endogène et de la thyroxine exogène.

Après réserpine-benzylthiouracile, les phénomènes d'hyperplasie, d'hypertrophie et de très forte déplétion lipidique sont semblables à ceux déjà obtenus par le benzylthiouracile seul (5). L'absence de thyroxine endogène

n'empêche donc pas cette réaction et la réserpine ne s'y oppose pas davantage.

Au titre d'une première approximation, les faits précédents :

1° indiquent que la réserpine ne modifie pas la réponse de la zone glomérulaire productrice d'aldostérone aux effets de la thyroxine et du benzylthiouracile sur le néphron;

2° soulignent une fois de plus l'indépendance de cette zone :

— à l'égard de l'adénohypophyse et de sa fonction corticotrope puisqu'elle n'est pas modifiée par la forte hypersécrétion d'ACTH due à la réserpine,

— à l'égard de la thyroïde, sauf en ce qui concerne les interventions de cette glande dans le métabolisme hydrominéral;

3° constituent des exemples démonstratifs de l'existence d'une certaine indépendance fonctionnelle et morphologique des zones glomérulaire et fasciculée du cortex surrénalien.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) C. Bugnon, N. Moreau et R. Lenys, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1658-1662.

(2) C. Bugnon, D. Lenys et R. Lenys, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2e série, Méd., 6, 1962, p. 145-157.

(3) C. Bugnon et D. Lenys, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2e série, Méd., 6, 1962, p. 159-168.

(4) C. Bugnon et D. Lenys, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1080-1085.

(5) C. Bugnon et D. Lenys, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2036-2038.

(6) C. Bugnon, D. Lenys et N. Moreau, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2e série, Méd., 7, 1963, p. 43-59.

(7) N. Moreau, *Contribution à l'étude de certaines corrélations endocriniennes de l'épiphyse* (*Thèse Méd.*, Nancy, mai 1964; à consulter pour la bibliographie et nos publications sur le sujet).

(8) C. Bugnon et D. Lenys, *C. R. Ass. Anat.* (Réunion de Madrid), 1964 (sous presse).

(9) C. Bugnon et D. Lenys, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2e série, Méd., 1964 (sous presse).

(10) C. Bugnon, D. Lenys et N. Moreau, *C. R. Ass. Anat.* (Réunion de Madrid), 1964 (sous presse).

(11) C. Bugnon, D. Lenys et N. Moreau, *Ann. Sc. Univ. Besançon*, 2e série, Méd., 1964 (sous presse).

(12) R. Coessens, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 974-976.

(*Laboratoire d'Histologie-Embryologie*
de l'École Nationale de Médecine et Pharmacie,
4, place Saint-Jacques, Besançon, Doubs.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Troubles extraovariens différentiels responsables de la tumorigenèse ovarienne. Aspects quantitatifs.* Note (*) de M. **Alexandre Lipschutz**, Mme **Vera I. Panasevich**, M. **Humberto Cerisola** et Mlle **Alicia Alvarez**, présentée par M. Robert Courrier.

Des néoplasies ovariennes se forment dans des greffes intraspléniques (i. spl.) chez le Rat [1], le Cobaye, le Lapin et la Souris [2]. Ce sont des lutéomes et des tumeurs à cellules de type granulosa. L'évolution de ces tumeurs a été attribuée à une faillite du contrôle de la fonction gonadotrophe de l'hypophyse, faillite due au passage préalable des hormones de l'ovaire i. spl. par le système porte. Plus tard on trouva, chez le Rat et la Souris, des tumeurs ovariennes dans des greffes intrahépatiques (i. hép.) [3], intrarénales (i. rén.), sous-cutanées [4], intratesticulaires [5]. C'est ainsi que naquit l'idée que l'évolution néoplasique n'avait rien à faire avec des troubles hypophysaires et qu'elle était due à des influences du site étranger [4].

En nous basant sur nos observations nous nous sommes opposés à cette dernière interprétation. Nos procédés et résultats sont résumés dans le tableau ci-joint et le diagramme. Nous avons opéré sur deux lignées de souris; les résultats étant égaux dans les deux cas, nous les avons réunis dans le tableau.

219 *souris femelles* BALB-A *et* 76 *souris femelles* C57 bl *avec greffes ovariennes.*

Type de greffe.	1. Nombre total d'animaux avec greffe présente.	2. Type de tumeur. Nombre d'animaux avec		3. Index		4. Animaux s'approchant de 30 mm².		5. Animaux à macrotumeurs.	
		L, Lm.	Gm, G.	Min. et max. (mm²).	Moyenne (mm²).	Nombre.	%.	Nombre.	%.
I. *Isolées* (*) :									
A. i. splén.....	93	23	69	0,5-165	33 ± 3,2	45	49	81	88
B. i. rén.......	38	16	3	0,5-1,9	0.9	0	0	0	0
C. i. hép.. ...	48	14	10	0,5-2,1	1.1	0	0	0	0
II. *Combinées* :									
A. i. splén.....	43	37	0	0,5-4,3	1,3	0	0	0	0
i. rén......		16	0	0,5-1,0	0,7	0	0	0	0
B. i. splén.....	29	19	2	0,5-12	2,1	0	0	1	5
i. hép......		16	1	0,5-150	0,8 (**)	0	0	1	6
III. *Doubles* :									
A. Deux demi-ovaires.....	20	7	13	3,0-95	28 (***) ± 5,1	7	35	17	85
B. Deux ovaires entiers.....	24	12	11	1,6-95	25 (***) ± 5,4	9	38	18	75

(*) Identiques à celles qui ont servi pour l'étude de la structure comparative de la greffe, selon le site [7].

(**) En omettant la tumeur de 150 mm².

(***) Moyennes apicales 9,3 et 9,3 mm²; moyennes caudales 18,6 et 15,6 mm².

Les tumeurs ovariennes i. rén. et i. hép. sont beaucoup plus petites que les tumeurs i. spl. [(6), (7)]. De gros kystes se forment dans des greffes i. rén. et i. hép., et l'on risque de les identifier, quant aux dimensions, à des tumeurs ovariennes i. spl. C'est pourquoi nous avons recouru à une méthode d'évaluation quantitative qui ne considère que le tissu atypique supposé être néoplasique [tissu lutéomateux (L) ou celui de cellules de type granulosa (G); dans la plupart des cas, tumeurs mixtes (Lm et Gm)]. On obtient un *index* en calculant, sur des coupes microscopiques, la surface maximale des tissus atypiques en millimètres carrés, directement sous le microscope ou en la dessinant, ou en la photographiant. En une année, une greffe i. spl. atteint un index moyen d'environ 30 mm^2 (« *macrotumeurs* », à partir de 5 mm^2). Or, les tumeurs i. rén. et i. hép. ne sont que des « *microtumeurs* » (index de 0,5 à 4,9 mm^2); l'index moyen des tumeurs i. rén. et i. hép. n'est que d'environ 1 mm^2. Même à 15 mois, on n'arrive qu'à des valeurs de 2 ou 3 mm^2. La différence quant à l'index, entre la greffe i. spl. d'un côté, et la greffe i. rén. ou i. hép. de l'autre côté, est énorme (*voir* I, A, B, C, 3); des erreurs de 100 ou même 200 % dans le calcul de l'index des greffes i. rén. et i. hép. n'auraient aucune signification.

Pas moins de 88 % des greffes i. spl. s'approchent d'un index de 30 mm^2; pas une seule greffe i. rén. ou i. hép. n'a atteint cet index. La moitié des greffes i. rén. et i. hép. n'arrive pas même à l'index de microtumeurs (I, B, C, 2).

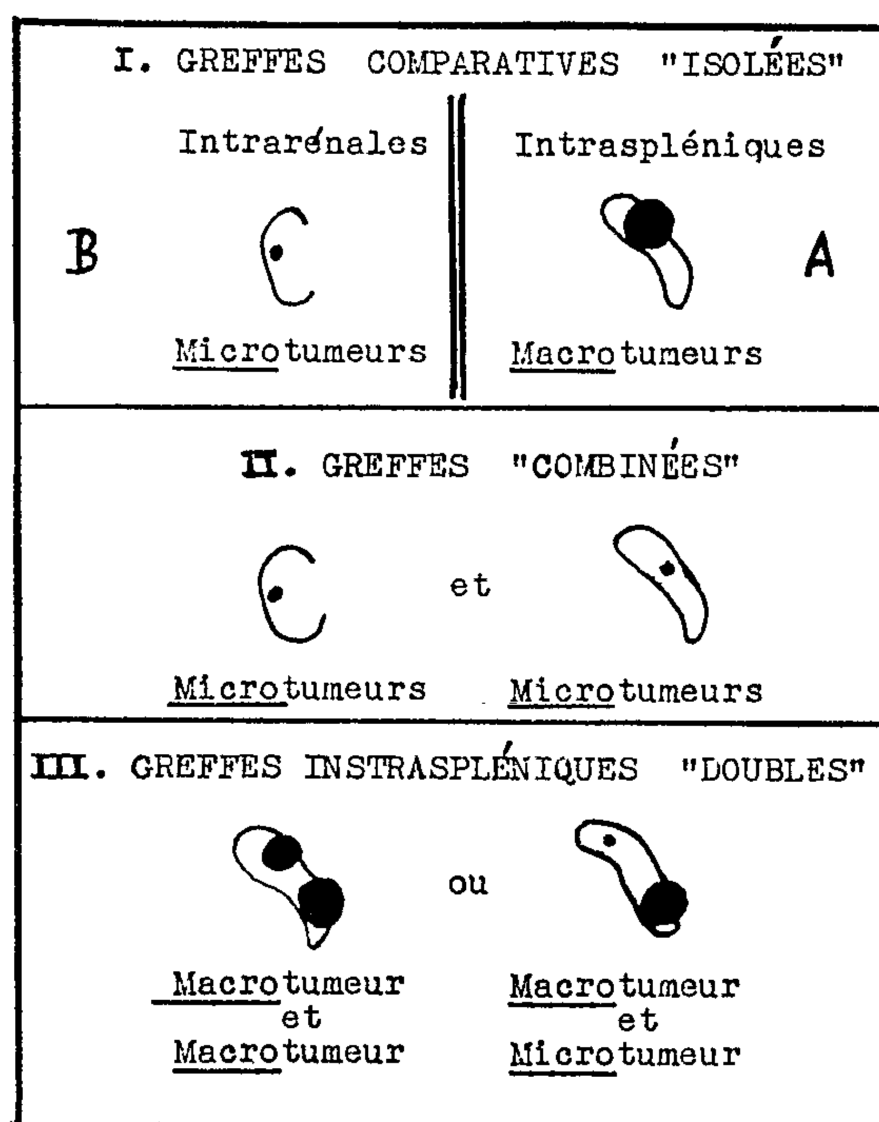
Les différences de structure sont aussi très remarquables. Environ 75 % des greffes i. spl. (I, A, 1 et 2) arrivent à des tumeurs Gm ou G [phase tardive dans l'évolution néoplasique i. spl. (8)]. Or, pas plus de 8 à 20 % des greffes i. rén. et i. hép. y arrivent (I, B, C, 1 et 2).

On pourrait penser que c'est la différence du site qui se manifeste dans l'évolution néoplasique différentielle des greffes i. spl., i. rén. ou i. hép. Une telle influence existe sans doute; il y a même des différences de structure entre une greffe i. rén. se trouvant dans les zones corticale ou médullaire externe et une greffe se trouvant dans la zone interne-pelvienne (7). Cependant l'influence du site n'est en aucune façon suffisante pour expliquer la différence entre l'évolution néoplasique i. spl. d'un côté, et i. rén. ou i. hép. de l'autre. C'est la greffe *combinée* qui nous a permis d'établir que l'évolution néoplasique différentielle de la greffe dans la rate, le rein ou le foie est due à des influences qui émanent d'un secteur éloigné de ces trois organes (6).

Si le site était le seul responsable de l'évolution différentielle, on devrait s'attendre à trouver toujours une microtumeur dans le rein ou le foie combinée avec une macrotumeur dans la rate. Or, sur un total de 72 animaux avec greffes combinées (*voir* II, A et B, 1), il y eut 57 microtumeurs i. spl. et 32 microtumeurs i. rén. et i. hép. et seulement deux macrotumeurs (II, A et B, 2). Il semblerait juste d'interpréter ce résultat dans le sens

suivant : en présence d'une greffe i. rén. ou i. hép., la greffe i. spl. est sujette à des influences hypophysaires identiques à celles qui déterminent l'évolution d'une microtumeur et qui ne permettent pas l'évolution d'une macrotumeur.

Il n'y eut, comme nous venons de le dire, que deux exceptions : un animal avec une macrotumeur Gm i. spl. de modestes dimensions (II, B, i. spl., 3) et un autre animal avec une très grande macrotumeur G i. hép. (II, B, i. hép., 3). La première s'expliquerait par un retard ou un manque de fonction hormonale quantitativement suffisante de la greffe i. hép.; pour la deuxième, nous ne trouvons guère d'explication. La greffe i. spl. était une microtumeur comme dans tous les autres cas de la série.



Nous arrivâmes ainsi à la conclusion qu'il y a des troubles hypophysaires tumorigènes différentiels, les uns ne déterminant que des microtumeurs ovariennes, tumeurs d'évolution lente, les autres déterminant des macrotumeurs ovariennes, tumeurs d'évolution rapide.

On pourrait pourtant faire une objection : le fait que la présence d'une greffe i. rén. ou i. hép. ne permet à la greffe i. spl. que d'atteindre l'état d'une microtumeur, ne serait-il pas dû à une « concurrence » entre des greffes combinées pour des substances hypophysaires gonadotrophes ? Cela n'est pas probable : dans l'expérience avec greffes combinées, la *somme* de l'index moyen i. spl. et de l'index moyen i. rén. ou i. hép. n'atteint pas l'index moyen de macrotumeurs (*cf.* II, 3). Nous avons étudié ce problème de la « concurrence » en implantant dans la rate deux demi-

ovaires, ou deux ovaires entiers, mais à la plus grande distance possible l'un de l'autre (greffes i. spl. « apicale » et « caudale »). Ces greffes i. spl. « *doubles* » donneront-elles naissance à des microtumeurs comme les deux greffes « combinées » ? Le résultat a été décisif ([9]) : l'index moyen de la *somme* des deux index s'approche de l'index moyen de la tumeur de la greffe i. spl. isolée (*cf.* III, A ou B, 3, avec I, A, 3; aussi III, A ou B, 4 et 5, avec I, A, 4 et 5). C'est la *somme* des deux index moyens de greffes doubles qui s'approche de l'index moyen de la greffe i. spl. isolée : ce n'est ni la quantité de la masse ovarienne greffée (demi-ovaire ou deux ovaires entiers), ni les conditions spéciales du site, qui, dans l'expérience, détermineront quantitativement l'évolution néoplasique. Ce sont toujours des *facteurs extraovariens différentiels qui sont responsables de la tumorigenèse ovarienne différentielle.*

Nos connaissances sur les relations mutuelles intimes entre l'ovaire et l'hypophyse justifient l'idée que ces facteurs extraovariens différentiels tumorigènes sont localisés dans l'hypophyse. Mais la notion de l'hypophyse s'étend aussi à *l'hypothalamus.* Ainsi l'intérêt des trouvailles que nous venons d'exposer s'amplifie : les troubles hypophysaires *gonadotrophes* différentiels agissant au niveau de l'ovaire ne seraient qu'un exemple de troubles hypophysaires *organotrophes* tumorigènes différentiels en général, troubles dus peut-être à des influences extérieures qui agissent par voie cérébrale, corticale et hypothalamique.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) M. S. Biskind et G. R. Biskind, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 55, 1944, p. 176.

([2]) *Voir* la bibliographie (chap. 5) dans A. Lipschutz, *Steroid Homeostasis, Hypophysis and Tumourigenesis*, Heffer, Cambridge, 1957; A. Lipschutz, V. I. Panasevich, H. Cerisola et A. Alvarez, *Revue Suisse de Zoologie*, Vol. Mém. E. Guyénot (sous presse).

([3]) E. Fels, *Rev. Argent. Endocrinol. y Metabol.*, 2, 1956, p. 1.

([4]) M. J. Guthrie, *Nature* (London), 184, 1959, p. 916.

([5]) W. U. Gardner, *J. Nat. Cancer Inst.*, 26, 1961, p. 829.

([6]) A. Lipschutz, *Proc. Fifth Pan-Amer. Congress Endocrinol.* (1961), 205, 1963; A. Lipschutz et H. Cerisola, *Nature* (London), 193, 1962, p. 145.

([7]) A. Lipschutz, V. I. Panasevich et H. Cerisola, *Brit. J. Cancer* (sous presse).

([8]) A. Lipschutz, G. Rojas, H. Cerisola et R. Iglesias, *Acta Union Internat. Cancer*, 16, 1960, p. 206.

([9]) A. Lipschutz, V. I. Panasevich et A. Alvarez, *Nature* (London), 202, 1964, p. 503.

(Institut de Médecine expérimentale,
Service National de Santé,
Avenida Irarrázaval 849, *Santiago de Chile.)*

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur le marquage différentiel des noyaux hypothalamiques et du noyau caudé chez le Cobaye à l'aide de certains aminoacides et de dioxyphénylalanine radioactifs.* Note (*) de M. **Jean Léonardelli**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude autoradiographique des noyaux hypothalamiques et du noyau caudé du Cobaye à l'aide d'acides aminés marqués montre une fixation d'arginine ^{14}C et de méthionine ^{35}S au niveau du noyau supraoptique, une fixation de méthionine ^{35}S au niveau des noyaux paraventriculaire et infundibulaire. Une fixation d'arginine au niveau du lobe nerveux 24 h après l'injection, enfin une fixation de dioxyphénylalanine ^{3}H dans le noyau caudé, dans l'aire ventrale du tuber et plus faiblement dans le noyau infundibulaire et l'éminence médiane. Ces différents corps radioactifs ainsi que la lysine ^{3}H ne nous ont montré aucun marquage significatif des cellules du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel dans les conditions expérimentales où nous avons opéré.

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches histophysiologiques de notre groupe sur les relations hypothalamo-hypophysaires. Nous avons tenté de réaliser un marquage différentiel des deux types de neurosécrétion hypothalamique grâce à des précurseurs possibles de ces produits neurosécrétoires :

— arginine et lysine pour les grains acidophiles des cellules Gomori négatives du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel et pour les centres élaborateurs d'arginine vasopressine;

— méthionine, déjà utilisée chez le Rat par divers auteurs [(1), (2)] pour marquer les noyaux supraoptiques et paraventriculaires ainsi que le lobe nerveux de l'hypophyse.

Nous avons aussi tenté de marquer les centres hypothalamiques élaborateurs d'intermédiaires chimiques; pour ceci nous avons utilisé la dioxyphénylalanine ^{3}H précurseur des catécholamines et nous nous proposons prochainement d'employer des précurseurs radioactifs de l'acétylcholine.

Matériel et méthodes d'étude (3). — Nous avons utilisé des cobayes mâles adultes normaux ou castrés depuis 24 h, pesant de 350 à 400 g. Le produit radioactif a été injecté par voie intrapéritonéale ou dans le liquide céphalorachidien; dans ce dernier cas, nous avons pratiqué un trou de trépan pariétal que nous avons collodionné ensuite, l'injection étant réalisée 48 h plus tard à travers la membrane de collodion à l'aide d'une aiguille fine. Ces deux voies d'injection nous ont donné des résultats comparables pour les durées de survie choisies.

Dans un premier lot deux animaux ont reçu 50 μCi d'arginine ^{14}C, un animal 50 μCi de lysine ^{3}H et trois animaux 100 μCi de méthionine ^{35}S. Ils ont été sacrifiés par décapitation dans des délais différents selon l'acide aminé et la dose utilisés (*cf.* ci-après). Les cerveaux prélevés ont été fixés au formol à 10 % et coupés à 7 μ, en série, après lavage prolongé pour

éviter une réduction parasite des grains d'argent de l'émulsion par le formol. Les lames ont été recouvertes d'émulsions Ilford G_5 ou K_5 selon la technique de Ficq ([4]), puis laissées exposées de 15 à 40 jours, révélées et colorées par la technique d'Unna-Brachet.

Dans un second lot, trois animaux ont reçu par voie intrapéritonéale 150 μCi de Dopa ^{3}H, et ont été sacrifiés 1 h après. Les cerveaux prélevés sur neige carbonique ont été découpés au cryostat de Pearse à — 30° en coupes frontales ou sagittales de 20 μ d'épaisseur. Ces coupes ont ensuite été desséchées, certaines 30 mn dans un lyophilisateur refroidi à l'azote liquide, d'autres 6 à 20 h dans un dessiccateur ordinaire branché sur une trompe à vide et refroidi par neige carbonique. Ces manipulations nous ont paru nécessaires pour éviter une diffusion de produits radioactifs solubles, mais les images histologiques sont évidemment de moins bonne qualité.

Résultats. — 1° L'arginine ^{14}C injectée dans le LCR à la dose de 50 μCi nous a fourni un marquage discret mais encore existant 24 h après l'injection au niveau des noyaux supraoptiques qui sont le lieu d'élaboration préférentielle de l'arginine vasopressine. Il existe aussi un marquage du lobe nerveux dans ce délai de 24 h.

2° La lysine ^{3}H injectée dans le LCR à la dose de 50 μCi ne nous a pas permis de réaliser au bout de 24 h de marquage notable des noyaux hypothalamiques.

Contrairement à ce que nous avions espéré, nous n'avons pas obtenu de marquage significatif des cellules du noyau hypothalamique latérodorsal interstitiel par la lysine et l'arginine. Nous pensons que ce fait est dû aux délais trop longs écoulés depuis l'injection (24 h), celle-ci ayant été faite par ailleurs chez des animaux castrés, donc présentant des cellules en état d'hyperfonctionnement ([5]). Nous nous proposons de reprendre incessamment l'étude de cette question.

3° La méthionine ^{35}S injectée dans le LCR et par voie intrapéritonéale est fixée à la 6e heure :

— de façon importante au niveau du noyau supraoptique (*fig.* 1);

— d'une manière moins intense mais nette au niveau des noyaux paraventriculaire (*fig.* 2), infundibulaire et suprachiasmatique.

EXPLICATION DES FIGURES.

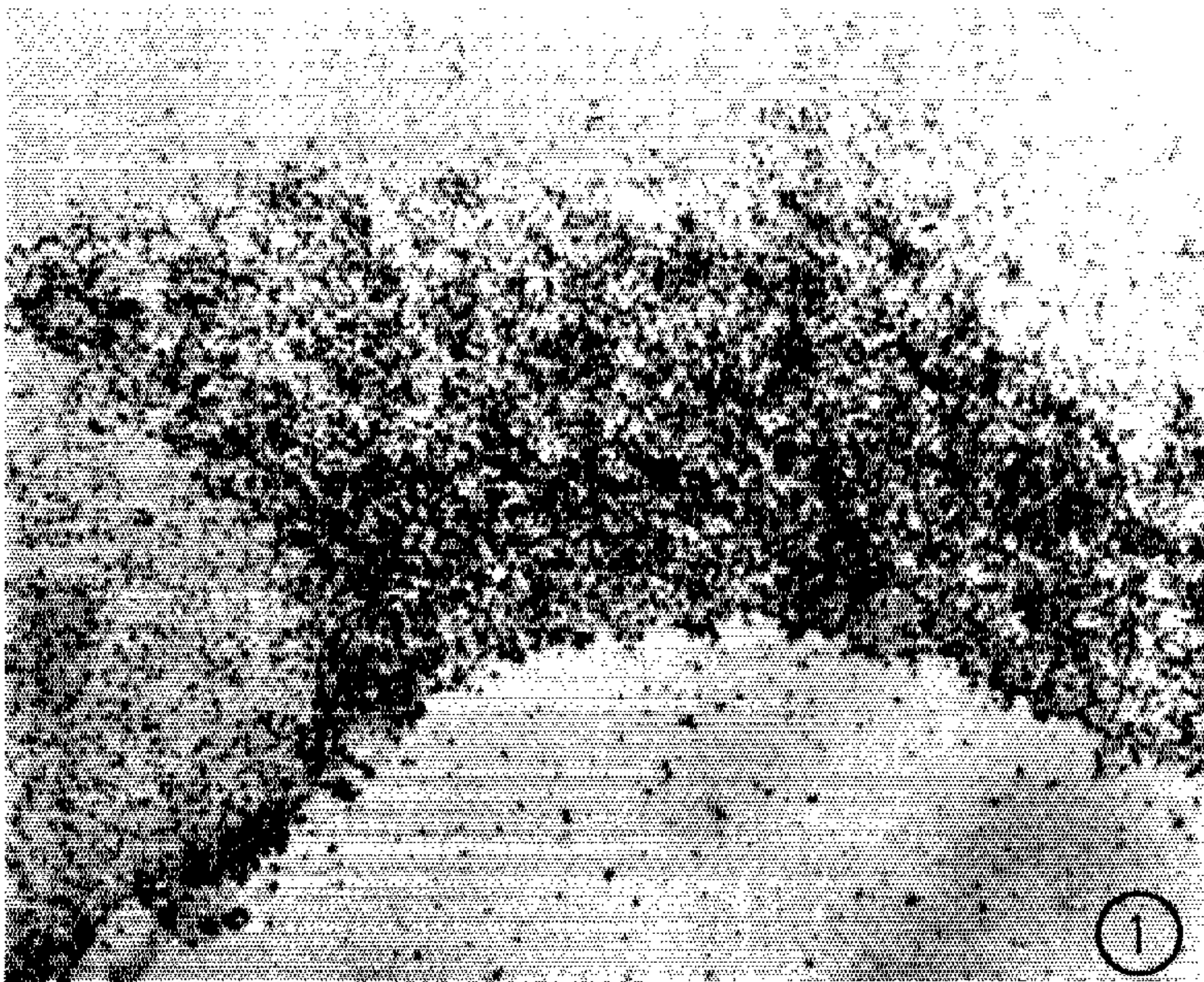
Autoradiographies des noyaux hypothalamiques et du noyau caudé.

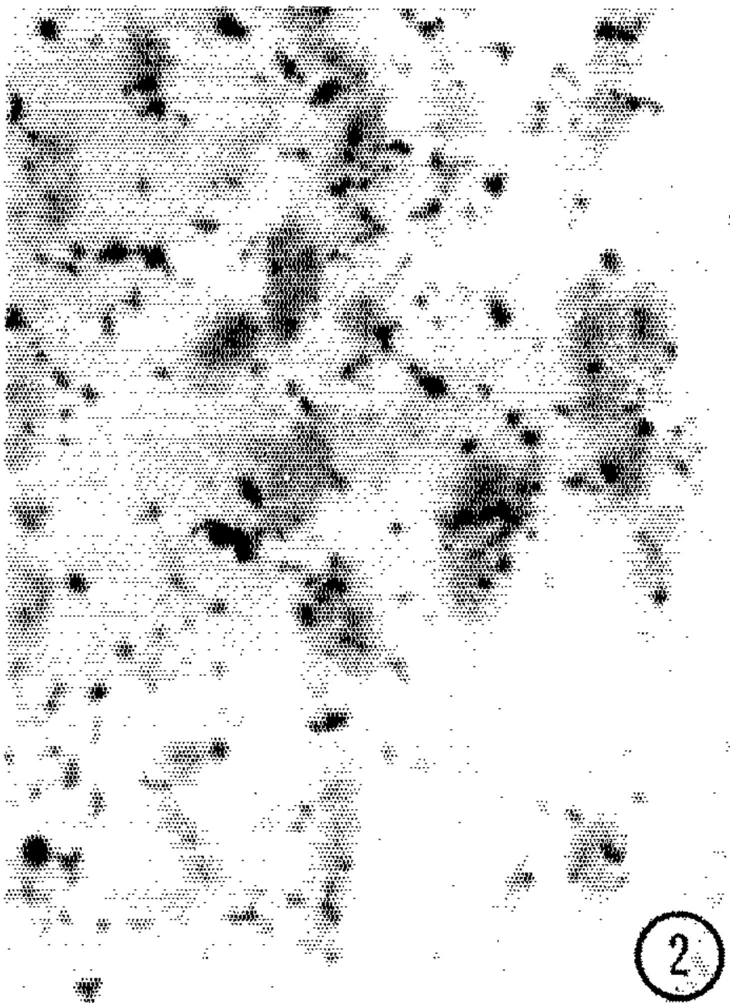
Fig. 1. — Noyau supraoptique (méthionine ^{35}S).

Fig. 2. — Noyau paraventriculaire (méthionine ^{35}S).

Fig. 3. — Noyau caudé (Dopa ^{3}H). Noter que les fibres myéliniques provenant de la capsule interne ne sont pas marquées.

Fig. 4. — Noyau mamillaire (Dopa ^{3}H).


1


2


3


4

D'autre part, nous n'avons dans ce délai de 6 h, observé aucune fixation au niveau du lobe nerveux, ce qui corrobore les données de Ficq (²) et de Sloper (¹) qui notent un début de fixation à 10 h environ.

4° La Dopa ^3H nous a donné un marquage net au niveau du noyau mamillaire et dans l'aire prémamillaire de la région ventrale du tuber (*fig.* 4), 1 h après injection. Beaucoup plus important et démonstratif est le marquage du noyau caudé dans les mêmes délais. Dans ce cas, les fibres myéliniques provenant de la capsule interne ne sont pas marquées (*fig.* 3). Il semble exister, d'autre part, un marquage discret du noyau infundibulaire et de l'éminence médiane. Nous nous proposons de le vérifier prochainement par de nouvelles expériences.

Ces résultats confirment, par une technique radioisotopique qui n'avait pas encore été utilisée, les observations biochimiques [(6), (7)], histochimiques (8) et en microscopie de fluorescence (9) sur la présence de dopamine au niveau du noyau caudé.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J. C. Sloper, D. T. Arnott et B. C. Kling, *C. R. Soc. Biol.*, 20, 1960, p. 9.

(2) A. Ficq et J. Flament-Durand, *Techniques in Endocrine Research*, Academic Press Inc., London, 1961, p. 73.

(3) M. le Professeur Brachet et Mme A. Ficq nous ont initié à la technique autoradiographique et M. le Professeur Gernez-Rieux nous a permis de faire la partie technique de ce travail à l'Institut Pasteur de Lille.

(4) A. Ficq, in *Monographies de l'Institut interuniversitaire des Sciences nucléaires*, Bruxelles, n° 9, 1961, p. 11-21.

(5) J. Barry, J. Léonardelli, G. Lefranc, M. Mazzuca et J. F. Torre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1370.

(6) A. Bertler et E. Rosengren, *Acta physiol. Scand.*, 47, 1959, p. 350-361.

(7) A. Bertler, *Acta physiol. Scand.*, 51, 1961, p. 97-107.

(8) A. Carlsonn, B. Falck, K. Fuxe et N. A. Hillarp, *Acta physiol. Scand.*, Suppl., 196, 1962, p. 1-28.

(9) K. Fuxe, T. Hokfelt et O. Nilsson, *Z. Zellforsch.*, 63, 1964, p. 701-706.

(Laboratoire d'Histologie II de la Faculté de Médecine, Place de Verdun, Lille, Nord.)

BIOLOGIE. — *Recherches comparées sur l'attraction exercée respectivement par* Cedrus libani *Barr. et d'autres Conifères vis-à-vis de* Phlœosinus cedri *sub. sp.* acatayi *Schedl* (1). Note (*) de MM. **Constantin Chararas**, **Alain Berton** et Mlle **Jacqueline Bregeaut**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Phlœosinus cedri sub. sp. *acatayi* Schedl apparaît comme un parasite spécifique de *Cedrus libani* Barr. dans différentes localités du mont Taurus en Turquie, où il se comporte toujours comme un Insecte secondaire. Afin de réaliser une étude comparée approfondie des arbres attaqués et des sujets sains, les analyses des terpènes ont été effectuées à l'aide d'une technique toute récente (2). Cette technique présente, sur la chromatographie classique en phase gazeuse, l'avantage de donner des osmodiagrammes (3) caractéristiques des différents produits terpéniques prélevés non sous la forme de liquide, mais sous la forme de vapeur. Avec cette méthode, on prélève en effet, à l'aide d'une seringue, les vapeurs exhalées par l'arbre pour les injecter dans une osmopile, grâce à laquelle on obtient, par l'intermédiaire d'un enregistreur de spots, les osmodiagrammes qui font apparaître les différents composants terpéniques.

Afin de préciser l'action exercée par *Cedrus libani* Barr. sur *Phlœosinus cedri acatayi* Schedl, l'expérimentation a porté sur de nombreux sujets, à l'état frais, blessés expérimentalement pour provoquer des sécrétions terpéniques, ou même déjà en voie de décomposition (abattus depuis plus de six mois). Parallèlement, l'attractivité de nombreuses essences autres que *Cedrus libani* Barr. a fait l'objet d'une étude connexe et les résultats de toutes nos recherches sur ce sujet peuvent se résumer comme suit.

1. Les exhalaisons terpéniques des sujets vigoureux à l'état frais ne correspondent pas à l'optimum d'attractivité exercée sur *Phlœosinus cedri acatayi* Schedl. Ces exhalaisons augmentent avec la température, mais au stade de vitalité optimale (pression osmotique : 15,38 atm au niveau des vaisseaux criblés), il n'y a jamais d'infection naturelle; notons qu'à cette phase, la turgescence des cellules corticales est normale et que les exhalaisons restent toujours faibles dans les analyses réalisées à 19 et 35°C.

2. Les sujets souffreteux dominés, blessés expérimentalement ou atteints par la foudre hébergent de fortes populations de *Phlœosinus*, en particulier dans leur partie sommitale (branches). La turgescence de ces sujets apparaît sensiblement modifiée et leur pression osmotique accuse une diminution considérable et tombe par exemple à 7,3 atm, après une phase d'élévation passagère correspondant à la fanaison des aiguilles (24,3 atm).

Les osmodiagrammes permettent de mettre en évidence les différentes exhalaisons terpéniques qui émanent de ces sujets blessés ou souffreteux.

3. Si ces mêmes sujets se trouvent exposés à l'action de l'air pendant plusieurs mois, les exhalaisons terpéniques perdent progressivement leur intensité; les insectes spécifiques du bois décomposé viennent alors s'y installer tandis que *Phlœosinus* abandonne le biotope d'origine.

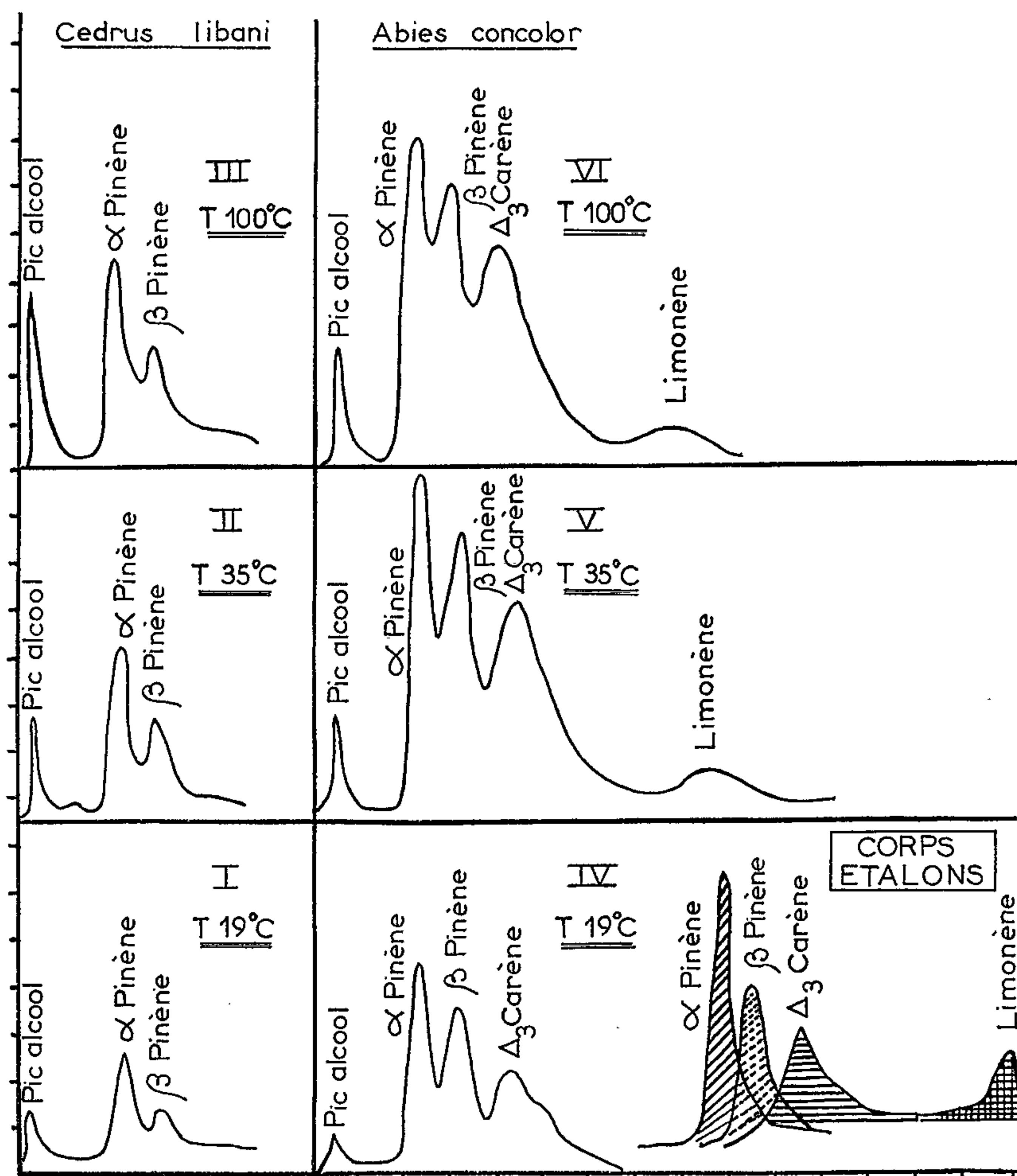


Fig. 1 à 6.

Les osmodiagrammes I, II et III font apparaître les variations des exhalaisons terpéniques de *Cedrus libani* selon la température (I, 19°; II, 35° et III, 100°); on voit en effet que le pic de l'α-pinène, le pic du β-pinène et le pic d'un corps très volatil — qui est vraisemblablement un alcool — sont beaucoup plus accusés lorsque la température s'élève.

L'osmodiagramme III est obtenu à partir de branches chauffées à 100°, puis placées dans une atmosphère humide; dans ces conditions l'échantillon éprouvé subit des perturbations physiologiques certaines et se montre très attractif après un délai de 8 jours mais après un mois d'exposition en atmosphère humide, cette attractivité commence à disparaître.

Par contre, les osmodiagrammes I et II sont typiques des arbres en parfait équilibre physiologique qui n'exercent aucune attractivité sur *Phlœosinus cedri* sub. sp. *acatayi* Schedl; précisons à ce sujet qu'une température de 35° est fréquente en lisière des peuplements de Cèdres du mont Taurus.

Les osmodiagrammes IV, V et VI expliquent que cette essence ne se soit montrée attractive dans aucun cas; si l'α-pinène et le β-pinène sont présents comme chez *Cedrus libani*, nous voyons apparaître en outre un corps situé à l'emplacement du Δ_3-carène et un corps localisé encore plus loin à la place du limonène. Or le Δ_3-carène et le limonène n'existent pas chez *Cedrus libani*. Cette différence frappante entre les osmodiagrammes des deux essences correspond à des exhalaisons tout à fait différentes, donc à une attraction tout à fait différente puisqu'elle est nulle chez *Abies concolor* à l'égard de *Phlœosinus cedri* sub. sp. *acatayi* Schedl.

4. Bien qu'il soit indéniablement inféodé au *Cedrus libani* Barr. du mont Taurus, *Phlœosinus cedri acatayi* Schedl peut attaquer également *Cedrus deodora* Loud. par voie d'infection expérimentale, mais à la condition que le spectre d'exhalaisons terpéniques de cette essence soit voisin de celui de *Cedrus libani*, c'est-à-dire au même stade physiologique.

5. Par contre, les essais d'infection expérimentale n'ont donné que des résultats négatifs avec *Picea pugens* Engelm à l'état frais (pression osmotique : 18,7 atm) et *Abies concolor* Lindl et Gord (pression osmotique : 19,2 atm). Cela donne à penser que *Phlœosinus cedri acatayi* est un parasite spécifique d'un groupe botanique très limité, en l'occurrence les *Cedrus*; mais des recherches ultérieures permettront seules de préciser s'il n'existe pas en fait une spécificité plus étendue, englobant certains *Thuya* et *Cupressus*.

Quoi qu'il en soit, ces expériences viennent confirmer nos conceptions sur l'attraction exercée par l'arbre-hôte, sur la stricte spécificité de certains Insectes et sur le fait que les attaques se trouvent conditionnées par l'état physiologique de la plante-hôte.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) L'espèce a été déterminée d'après les collections types de la *Faculté des forêts* d'Istamboul. Cette espèce sera étudiée en détail du point de vue systématique et biologique en collaboration avec M. Balachowsky.

(2) CHARARAS et BERTON, *Rev. Path. Végét. Ent. Agric.*, 39, n° 4, 1961, p. 235-243.

(3) Du grec osmi : odeur; d'où *osmodiagramme* : diagramme des odeurs.

(*Laboratoire de Zoologie de l'Institut National Agronomique,*
16, *rue Claude-Bernard, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Effets de la castration et de l'hypophysectomie sur l'incubation de l'Hippocampe mâle* (Hippocampus hippocampus *L.*). Note (*) de M. **Jean-Paul Boisseau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'incubation de l'Hippocampe mâle n'est pas modifiée par la castration. L'hypophysectomie pratiquée au cours de l'incubation provoque des perturbations se manifestant par des accouchements prématurés et par des malformations des embryons et des alevins.

On sait que, chez les Hippocampes, les embryons sont incubés par les mâles. L'incubation, à 20°C, dure en moyenne 21 jours. Elle nous a suggéré une analyse expérimentale analogue à celle dont la gestation a fait l'objet, chez les femelles des Vertébrés, de recherches variées et fructueuses.

A. Nous avons effectué la castration totale de 31 mâles incubants, à des dates variant entre le 1er et le 13e jour de l'incubation. Celle-ci s'est poursuivie normalement jusqu'à son terme, et les alevins alors libérés sont en tous points comparables à ceux des animaux témoins. Les testicules n'interviennent donc pas dans le maintien de l'incubation, ni dans le déclenchement de la parturition. On constate d'ailleurs que, durant l'incubation, le tissu interstitiel du testicule présente une nette involution,

	Hypophysectomie effectuée entre les :			
	1er-8e jours.	9e-12e jours.	13e-15e jours.	16e-20e jours.
Nombre d'opérés	31	41	26	39
Nombre d'animaux libérant des jeunes au 21e jour (parturitions « normales »)	31	41	26	39
Nombre d'animaux libérant, avant la parturition normale, des embryons (parturitions « prématurées »)	22	41	26	5
Nombre de parturitions prématurées suivant les individus...	1 à 6	1 à 5	1 à 3	1 à 2
Délai (jours) d'apparition des parturitions prématurées après l'opération	6 à 16	4 à 8	2 à 3	1 à 2
Pourcentage (¹) des embryons expulsés au cours des parturitions prématurées	30	50	10	2 à 8
Malformations des embryons et alevins	Fréquentes	Fréquentes	Fréquentes	Fréquentes dans la descendance de 18 mâles; Absentes dans la descendance des 21 autres

(¹) Ce pourcentage est calculé par rapport au nombre total des jeunes incubés.

portant sur le nombre et le volume de ses cellules et sur l'importance des lipides soudanophiles.

B. Nous avons hypophysectomisé, par voie orbitaire, des Hippocampes mâles en voie d'incubation. Chez les animaux opérés, cette intervention n'empêche pas la libération de jeunes à la date normale, c'est-à-dire 21 jours après l'accouplement, mais le déroulement de cette incubation est perturbé de manière différente suivant l'époque de l'opération. Les résultats résumés par le tableau ci-dessus concernent 137 individus ayant survécu à une ablation totale contrôlée.

Ces résultats autorisent les conclusions suivantes :

1° Tous les animaux opérés émettent des alevins dans le délai normal; les alevins peuvent être ou non accompagnés d'embryons ayant alors subi un retard dans leur développement. On observe parmi ces individus émis le 21ᵉ jour de fréquentes malformations, à l'exception cependant de ceux émis par les Hippocampes hypophysectomisés après le 15ᵉ jour, où ces malformations n'apparaissent que dans une descendance sur deux environ.

2° La majorité des animaux opérés avant le 16ᵉ jour, la minorité de ceux opérés plus tardivement, présentent, avant la parturition à la date normale, des parturitions prématurées successives en nombre variable (1 à 6) suivant les individus opérés, d'autant plus fréquentes que l'opération a été plus précoce. Les parturitions prématurées interviennent d'autant plus rapidement après l'opération que celle-ci a été pratiquée plus tardivement.

Le nombre des embryons émis prématurément représente 30 % du total des embryons si l'opération est effectuée au début de l'incubation, 50 % si elle a eu lieu entre le 9ᵉ et le 12ᵉ jour, 10 % au maximum si elle est plus tardive.

Toutes les parturitions prématurées donnent un nombre variable d'embryons, soit atteints de malformations, soit présentant un retard du développement.

Nous avons vérifié que les perturbations constatées résultent spécifiquement de l'ablation de l'hypophyse, et non du traumatisme chirurgical; à traumatisme égal, l'hypophysectomie partielle n'altère ni la durée de l'incubation, ni le développement des embryons; si l'hypophysectomie totale est suivie d'une implantation d'hypophyse, l'incubation et le développement embryonnaire restent normaux.

En résumé : Chez l'Hippocampe mâle, l'incubation, la parturition et le développement des embryons : A. se poursuivent normalement en l'absence d'hormones testiculaires; B. sont contrôlés par les hormones hypophysaires.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée de la Faculté des Sciences*, 151, *Cours de la Marne, Bordeaux* et *Institut de Biologie marine, Arcachon, Gironde.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Maturation sexuelle anticipée par décapitation de la femelle chez l'Hétéronémerte* Lineus ruber *Müller*. Note (*) de M. **Jacques Bierne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ablation de la région cérébrale, pratiquée pendant la période de repos génital sur des sujets femelles de *Lineus ruber*, provoque l'apparition précoce des caractères somatiques et germinaux de la maturité sexuelle. Dans les conditions naturelles, il est probable qu'un facteur d'origine céphalique, vraisemblablement humoral, exerce une influence inhibitrice sur l'ovogenèse et les transformations somatiques concomitantes.

Depuis les recherches de M. Oxner [1], on sait que l'ablation de l'extrémité antérieure, pratiquée chez divers *Lineidæ* au début ou au cours de leur période de gamétogenèse, n'empêche pas les tronçons acéphales d'atteindre normalement la maturité génitale. Par contre, l'effet sur la différenciation sexuelle de la décapitation de sujets immatures n'a jamais fait l'objet d'observations.

Ayant constaté, lors de recherches sur l'aptitude de *Lineus ruber* à la régénération des gonades [2], que l'amputation de la tête provoquait, chez des vers au repos génital, la maturation rapide et anticipée des organes et produits sexuels, j'ai entrepris de vérifier et de préciser expérimentalement la valeur de cette observation.

Dans cette perspective, des animaux dépourvus d'organes génitaux récoltés à la Station de Biologie maritime de Wimereux au début du printemps ont, peu après, c'est-à-dire pendant la période spécifique de repos sexuel, fait l'objet d'une série d'opérations dont je rapporte plus loin les modalités. Des vers témoins de même origine, n'ayant subi aucune mutilation, ont été, comme les opérés, soumis au jeûne et conservés dans des cristallisoirs d'eau de mer maintenue, en chambre isotherme, à 12°C.

Au terme des expériences, j'ai constaté que trente vers avaient différencié des ovaires alors que cinq sujets seulement, dont deux témoins. étaient de sexe mâle. Aussi, quoique la décapitation ait provoqué chez les trois mâles opérés une différenciation et une maturation précoces des testicules, ai-je préféré limiter au sexe femelle l'exposé qui suit.

Les opérations ressortissent à quatre types : section transversale au milieu du corps, découpage du ver en plusieurs fragments, ablation complète de la tête par section en avant de l'intestin, résection de la région céphalique en arrière des organes cérébraux. Elles ont conduit au même résultat. *Les vers soustraits à l'influence de la région cérébrale* (ganglions cérébroïdes et organes cérébraux) *accusent rapidement*, dans un délai variant de cinq à huit semaines, *les traits de la maturité sexuelle*; les témoins et les tronçons céphalisés demeurent à l'état immature ou, tout au plus, acquièrent des caractères sexuels juvéniles.

L'opération qui consiste en une section transversale du ver en son milieu permet d'apprécier plus particulièrement l'ampleur du phénomène. En effet, la possibilité de comparer, au même moment, les deux parties d'un même sujet élevées dans des conditions identiques, offre l'avantage d'éliminer tout facteur individuel de variation. C'est ainsi que, deux mois après la section, on observe des différences importantes entre les états du développement sexuel des tronçons antérieurs et postérieurs; car si les tronçons antérieurs ont parfois différencié de jeunes ovaires dont les ovocytes sont nombreux et petits (*fig.* 1), les tronçons postérieurs ont déjà subi les transformations somato-germinales de la maturation sexuelle : involution d'une partie des ovocytes, vitellogenèse importante des ovocytes restants, hypertrophie des glandes du cutis, différenciation des gonoductes (*fig.* 2).

Le contraste des états de différenciation sexuelle présenté par les tronçons soumis et soustraits à l'influence de la région du cerveau s'accentue si l'on prolonge les expériences. Trois mois et demi après le sectionnement des vers, les tronçons antérieurs se révèlent couramment sans trace d'élément de caractère sexuel (*fig.* 3), tandis que les tronçons postérieurs correspondants montrent, comme en période de ponte, une complète maturité des ovaires et un développement considérable des glandes basophiles du sac musculo-cutané (*fig.* 4). Dans les fragments acéphales, l'effet dépressif de l'inanition commence, dès lors, à se manifester sur les gamètes qui offrent rapidement des signes de dégénérescence (*fig.* 4).

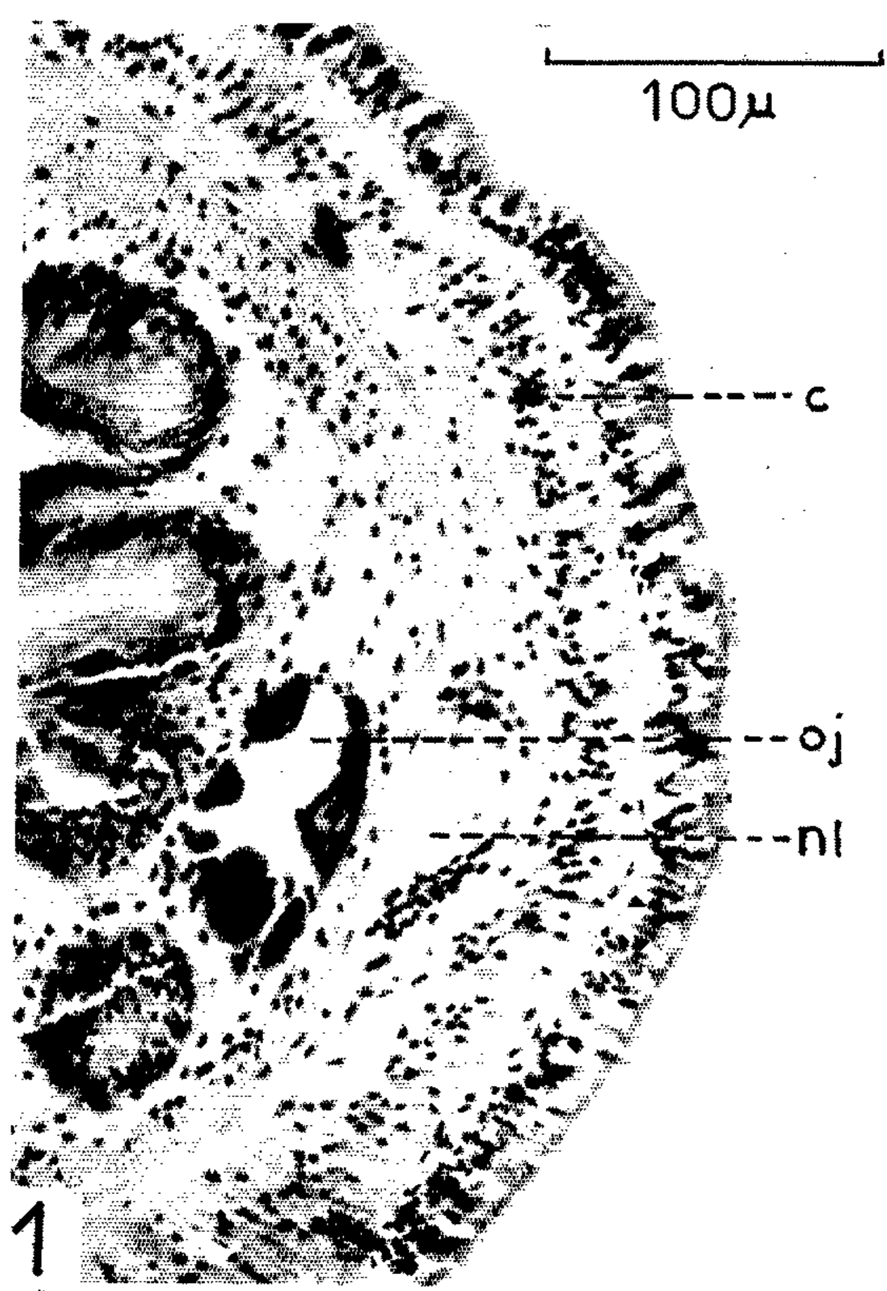
Quel que soit le type d'opération, aucun blastème ne se forme après la rapide cicatrisation des tronçons. On ne peut donc invoquer une différence entre les activités régénératrices des fragments céphalisés et acéphales pour rendre compte des phénomènes de différenciation et de maturation sexuelles précoces. Le siège du facteur responsable de ces phénomènes est à rechercher ailleurs. La résection de la région céphalique est une opération qui permet justement de localiser le siège de ce facteur dans le cerveau et les organes cérébraux. Les sujets privés de ces organes acquièrent préco-

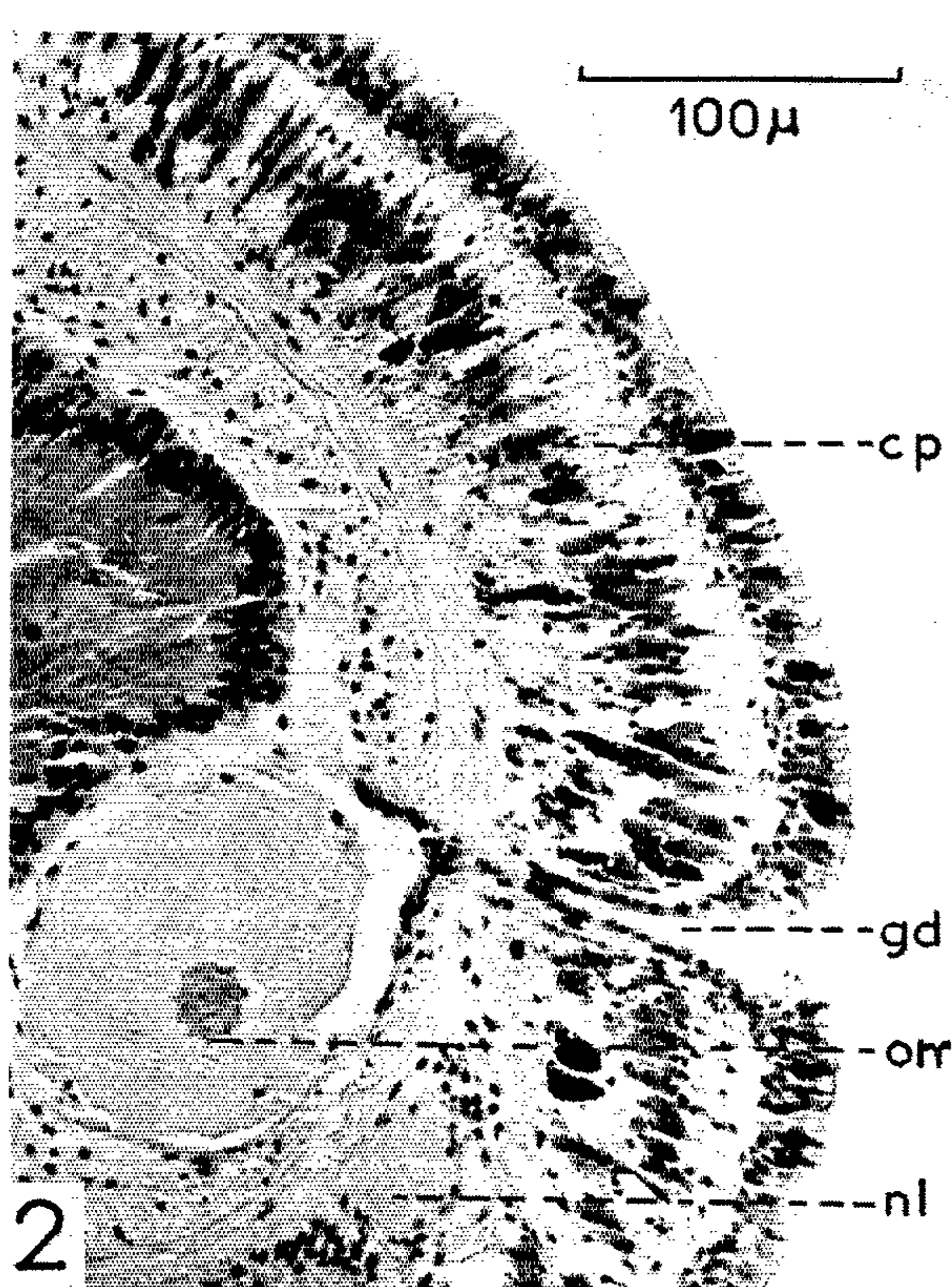
Explication de la Planche.

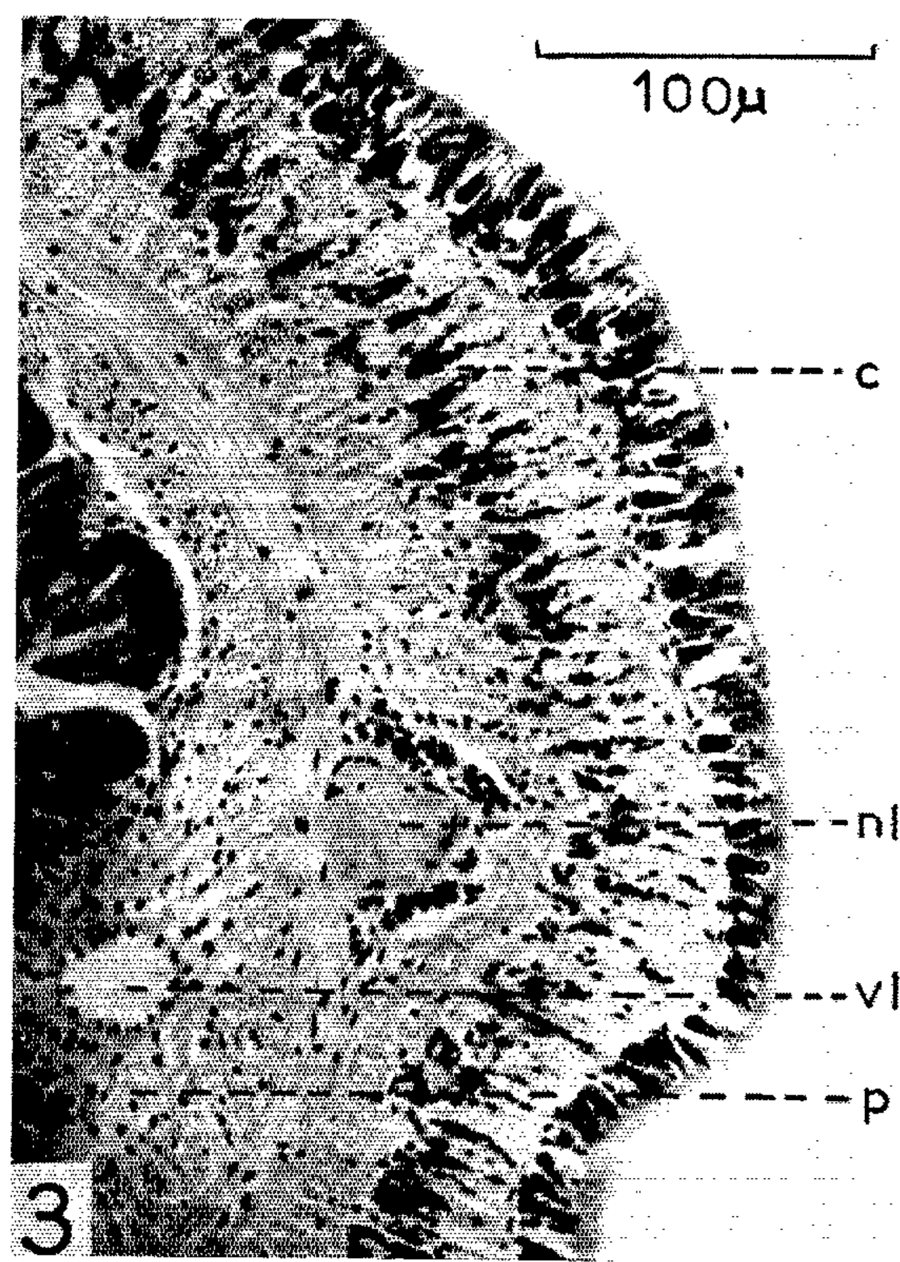
Fig. 1 et 2. — Stades de maturation sexuelle présentés par les tronçons antérieur (*fig.* 1) et postérieur (*fig.* 2) d'un même sujet femelle, deux mois après la section transversale du ver en son milieu.

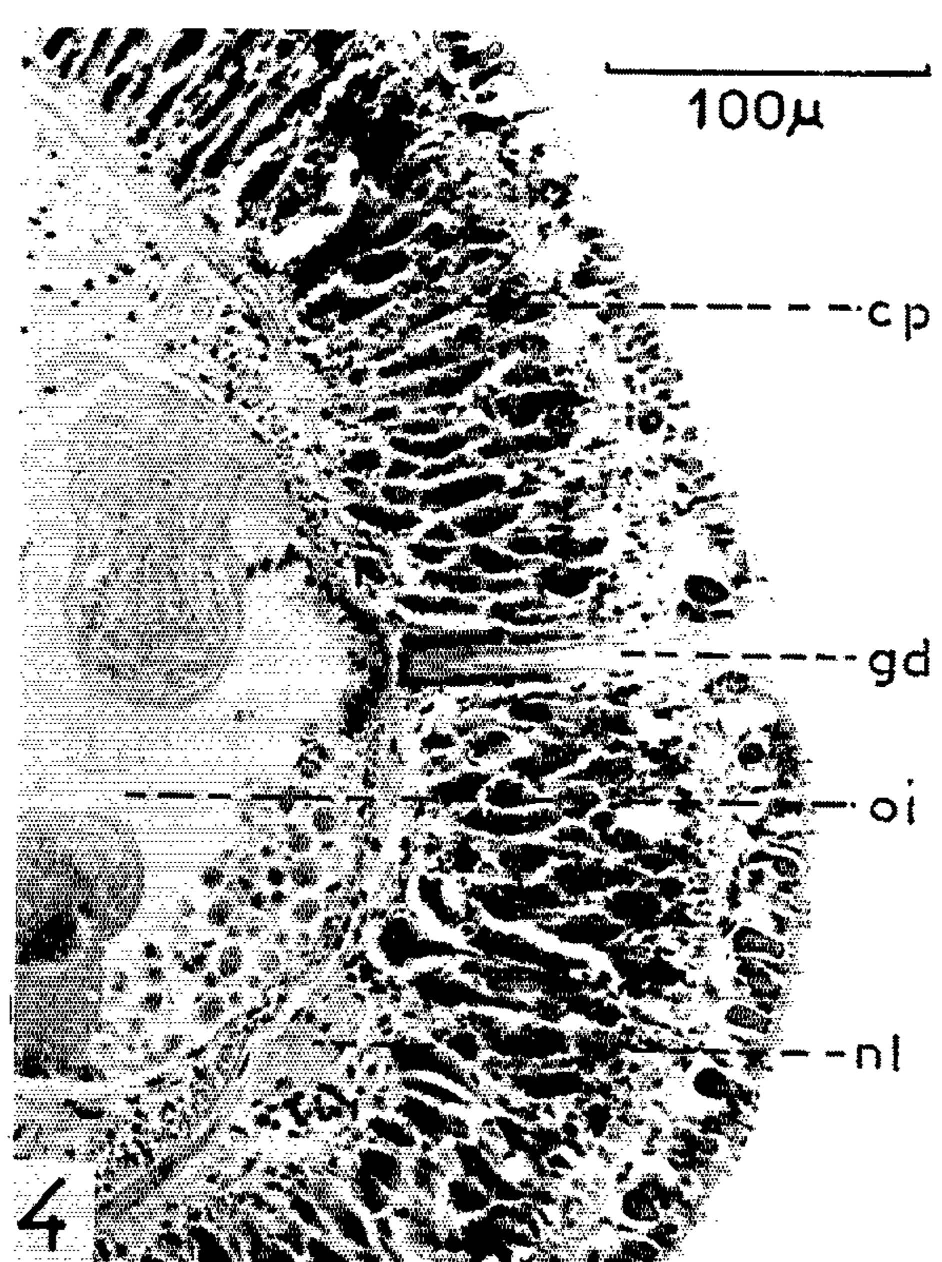
Fig. 3 et 4. — Contraste des états de différenciation sexuelle offert par les tronçons antérieur (*fig.* 3) et postérieur (*fig.* 4) trois mois et demi après la section d'une femelle en son milieu.

c., cutis en dehors de la période de reproduction (activité glandulaire réduite); *cp.*, cutis en période de ponte (hypertrophie des glandes); *gd.*, gonoductes; *nl.*, nerf latéral; *oj.*, ovaire jeune (ovocytes nombreux et petits au début de leur croissance); *om.*, ovaire à maturité (ovocyte volumineux et riche en vitellus); *oi.*, ovaire en régression (ovocytes en voie d'involution); *p.*, parenchyme qui occupe, dans un tronçon immature, l'emplacement d'un ovaire; *vl.*, vaisseau latéral.


100µ
c
oj
nl
1


100µ
cp
gd
om
nl
2


100µ
c
nl
vl
p
3


100µ
cp
gd
oi
nl
4

cement les attributs de la maturité sexuelle; ceux qui sont soumis à leur action voient la différenciation et le développement de leurs gonades inhibés pendant toute une partie du cycle de reproduction.

Ces faits suggèrent que, dans les conditions naturelles, la région du cerveau exerce sur l'organogenèse sexuelle une influence régulatrice dont le caractère inhibiteur avait été entrevu, il y a quelques années, par M. Gontcharoff, à propos du déterminisme de la ponte chez *Lineus lacteus* ([3]). La nature nerveuse de la région cérébrale pourrait laisser supposer que l'inhibition est transmise par les nerfs latéraux, d'autant que les gonades se forment toujours au voisinage des deux cordons nerveux (*fig.* 1, 2, 3 et 4). Mais les travaux de ces dernières années sur la physiologie de la reproduction des Invertébrés, en particulier ceux de M. Durchon ([4]) et H. Herlant-Meewis ([5]) sur les Annélides, et l'*existence de cellules neurosécrétrices* observées chez les Némertiens par B. Scharrer ([6]) et H. Lechenault ([7]), légitiment l'hypothèse d'un contrôle neurocrine de la différenciation et de la maturation sexuelles.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 1168.
([2]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 185.
([3]) *Comptes rendus*, 246, 1962, p. 1630.
([4]) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, 1961, p. 547-568.
([5]) *Ann. Soc. Roy. Belg.*, 89, 1960, p. 281-340.
([6]) *J. Comp. Neur.*, 74, 1941, p. 109-130.
([7]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 194.

(*Laboratoire de Biologie animale
de la Faculté des Sciences de Reims.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction chez des femelles normales d'un type d'intersexualité, par implantation de protocérébron de femelles intersexuées, chez l'Oniscoïde* Porcellio dilatatus *Brandt.* Note (*) de MM. **Gilbert Besse, Pierre Juchault** et **Jean-Jacques Legrand**, transmise par M. Albert Vandel.

L'implantation chez des femelles normales du protocérébron prélevé chez des femelles intersexuées, induit chez les porte-greffe l'apparition du même type d'intersexualité. L'analyse histologique des implantats permet d'y retrouver certains types de cellules neurosécrétrices en pleine activité et notamment les cellules β.

Nous avons précédemment signalé [Legrand ([1]); Juchault et Legrand ([2])] dans une population de *Porcellio dilatatus* des environs de Chartres, l'existence d'un type particulier d'intersexualité qui correspond à la définition du pseudo-hermaphrodisme masculin externe. Cette forme d'intersexualité est rare : nous ne l'avons retrouvée que dans une seule autre population récoltée à Rom (Deux-Sèvres). Les individus intersexués sont femelles par leurs gonades et par leur comportement sexuel. Ils présentent par contre, une différenciation externe mâle plus ou moins poussée et souvent asymétrique des péréiopodes et des pléopodes. Il n'y a pas de trace de glande androgène dans les filaments suspenseurs de l'ovaire. La phase masculinisante, qui peut apparaître avant, pendant ou après la puberté femelle, persiste pendant une durée plus ou moins longue suivant les individus. Nous avons effectué [Juchault et Legrand ([2])] plusieurs séries expérimentales qui nous ont permis d'énoncer les résultats suivants :

— l'ovaire d'une femelle intersexuée sécrète une hormone masculinisante; cette sécrétion n'est pas liée à la phase terminale de la vitellogenèse et est même indépendante du fonctionnement ovarien normal;

— la phase de masculinisation peut persister chez une femelle intersexuée après une ovariectomie complète, même après plus de 200 jours.

Devant ces résultats nous avions alors émis l'hypothèse de l'intervention d'un centre actif associé à l'ovaire et appartenant au complexe de neurosécrétion céphalique.

Vérification expérimentale. — Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons implanté chez des femelles normales provenant d'une population dépourvue de ce type d'intersexualité, le protocérébron d'une femelle intersexuée en phase masculinisante, intacte ou préalablement castrée. Sur 10 femelles porte-greffe ayant survécu à l'implantation, 6 ont présenté une masculinisation symétrique de certains appendices : les péréiopodes I et II et parfois l'endopodite de la première paire de pléopodes. Cette masculinisation, conforme au type d'intersexualité des donneurs, est intervenue, suivant les individus, 210, 236, 304, 315, 345 et 401 jours après l'implantation. Les quatre porte-greffe non masculinisés sont morts

respectivement après 161, 236, 238 et 267 jours d'implantation, ce qui laisse supposer que certains d'entre eux auraient également été masculinisés par la suite. Nous avons pu constater chez trois individus une légère progression, à chaque mue, de la masculinisation qui est cependant restée faible et limitée aux appendices précités. Les ovaires du porte-greffe n'ont subi aucune modification apparente.

Analyse histologique des protocérébrons implantés. — Les données concernant les centres de neurosécrétion chez les Oniscoïdes se limitent aux travaux de Gabe [3], de Matsumoto [4] et de Messner [5]. Matsumoto a décrit quatre types de cellules neurosécrétrices dans le système nerveux central d'*Armadillidium vulgare*. Ces quatre types existent d'ailleurs dans le protocérébron : ce sont les cellules A, B, β et γ. Nous avons retrouvé chez *Porcellio dilatatus* ces quatre types cellulaires dans les mêmes régions que celles indiquées par Matsumoto. Il existe cependant en plus, chez cette espèce, deux cellules du type A, au niveau de la medulla interne et en position ventrale. En face de ces cellules, du côté dorsal, on observe fréquemment une accumulation de gouttelettes phloxinophiles. D'une façon générale, les cellules neurosécrétrices de *Porcellio dilatatus* sont plus petites que celles d'*Armadillidium vulgare*. Les cellules A, qui prennent la phloxine de la méthode de Gomori mesurent de 10 à 20 μ de diamètre. Les autres types cellulaires qui se colorent à l'hématoxyline, ont un diamètre : de 9 à 10 μ pour les cellules B, de 13 à 18 μ pour les cellules β, et de 7 à 9 μ pour les cellules γ. Comme chez *Armadillidium vulgare* on les distingue par leur localisation, leur taille et leurs caractères cytologiques. Les rapports entre les quatre types de cellules et les organes de stockage du produit de neurosécrétion, comme la glande du sinus par exemple, ne sont pas cependant encore bien élucidés. Matsumoto considère que les cellules γ correspondent à l'organe X que Gabe décrit chez *Oniscus asellus*, alors que Messner nie l'existence d'un organe X chez *Porcellio scaber* et *Oniscus asellus* et admet que les cellules β sont en relation directe avec la glande du sinus.

— Afin d'essayer de préciser l'origine de la sécrétion d'hormone à effet masculinisant élaborée par le protocérébron des femelles intersexuées, nous avons effectué une étude histologique des implantats chez trois femelles masculinisées. Dans les trois cas le greffon a été retrouvé vivant, mais chez deux individus il présentait cependant une zone de nécrose pouvant atteindre la moitié du volume de l'implantat. Nous n'avons retrouvé les quatre types de cellules neurosécrétrices que dans un greffon seulement. En outre certains types sont bien plus rares que dans un cerveau *in situ* : chez deux implantats les cellules B étaient absentes et chez l'un d'eux nous n'avons retrouvé que deux cellules A, celles de la médulla interne. Par contre, chez les trois implantats nous avons retrouvé des cellules γ et des cellules β. Ces dernières sont les plus nombreuses et elles présentent tous les signes d'une intense activité sécrétrice. Elles sont

souvent plus volumineuses que celles d'un cerveau *in situ*, leur diamètre pouvant atteindre 25 μ. Leur nucléole est bien visible et mesure 2 à 3 μ; leur cytoplasme se colore fortement par la fuchsine paraldéhyde et l'hématoxyline chromique. Signalons enfin que nous avons retrouvé chez les trois implantats, au moins une des deux glandes du sinus; ces dernières sont toujours remplies par une abondante sécrétion qui se colore principalement par l'hématoxyline chromique et la fuchsine paraldéhyde.

Conclusion. — Les résultats précédents montrent que l'implantation du protocérébron de femelle intersexuée provoque l'apparition d'une intersexualité de même type chez les porte-greffe.

On peut se demander si l'implantat agit directement ou par l'intermédiaire de l'ovaire, en modifiant la composition chimique de l'hormone ovarienne. Or, comme nous l'avons rappelé au début, la phase masculinisante persiste chez les femelles intersexuées ovariectomisées. A la lumière de ces deux résultats, on peut conclure que le protocérébron des femelles intersexuées sécrète une hormone à effet masculinisant. Son action, qui se limite aux péréiopodes et aux pléopodes, est analogue à celle exercée par l'ovaire de ces femelles intersexuées. D'après l'étude des implantats, les cellules β pourraient être la source de cette sécrétion. Ces cellules sont localisées dans la région médiane du protocérébron, dorsalement et ventralement; leur emplacement correspond à celui des *cellulae anteriores superiores laterales* et des *cellulae anteriores inferiores laterales* de Gräber [6]. Une telle action masculinisante, produite par un complexe neurosécréteur, n'avait pas encore été, à notre connaissance signalée chez des Crustacés. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Mlle Naisse [7] chez *Lampyris noctiluca*, où la sécrétion du complexe neurosécréteur céphalique est indispensable à la différenciation sexuelle primaire et secondaire chez les mâles.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1363.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 2259.

(3) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 900.

(4) *Biol. J. Okoyama Univ.*, 5, 1959, p. 43-50.

(5) *Die Naturwissenschaften*, 50, n° 8, 1963, p. 1.

(6) *Z. Morphol. u. Ökol. d. Tiere*, 26, 1963, p. 334-371.

(7) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 799.

(*Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur un mutant récessif léthal, dont le syndrome est associé à des perturbations mitotiques, chez le Triton* Pleurodeles waltlii. Note (*) de MM. **Louis Gallien** et **Alain Collenot**, présentée par M. Robert Courrier.

Une mutation récessive léthale décelée chez le Pleurodèle dans la lignée d'une néo-femelle (obtenue initialement par inversion du phénotype sexuel d'un mâle génétique) est décrite. Ce mutant « *léthal-mitotique* » est caractérisé par un syndrome comportant des aberrations de la morphogenèse et des mitoses.

La découverte de mutants chez les Amphibiens est relativement récente et limitée à quelques espèces pouvant être élevées au Laboratoire. De tels mutants ont été décrits par Humphrey chez l'Axolotl [([1]) à ([5])], par Elsdale, Fischberg et Smith chez le Xénope ([6]) et par Moore chez *Rana pipiens* ([7]). Nous venons d'en découvrir pour la première fois chez le Triton *Pleurodeles waltlii*, à partir des souches élevées depuis 1948.

Le point de départ est une femelle (DK_3-17) provenant d'une ponte du 6 novembre 1949. Les larves de cette ponte ont été traitées par le benzoate d'œstradiol en vue d'obtenir l'inversion phénotypique du sexe des mâles génétiques. Dans cette expérience, sur 27 animaux traités il fut observé 25 ♀ ♀, 1 ⚥ et 1 ♂. Parmi les femelles éprouvées pour établir le sexe génétique par leur descendance, l'individu DK_3-17 donna à partir du 14e mois en 1951 uniquement des mâles [Gallien, ([8]), ([9])]. Il s'agit donc d'une néo-femelle (ZZ), c'est-à-dire d'un mâle génétique (ZZ) inversé en femelle physiologique. Depuis 1951, cette néo-femelle est conservée au laboratoire et utilisée chaque année pour obtenir des pontes constituées uniquement d'œufs génétiquement mâles. Dans un croisement du 21 janvier 1964, entre la femelle DK_3-17 et un de ses fils ($F_1 DK_3$-17/200) il fut observé que le quart des descendants présentait le syndrome de léthalité décrit ci-dessous, et que nous désignons pour rappeler ses deux caractères fondamentaux : *léthal-mitotique* (l. m.).

Analyse génétique. — Cette observation fut le point de départ d'une analyse génétique dont les éléments sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Croisements (*), (***).	Larves écloses.	Larves normales (**). Nombre.	Larves normales (**). Pourcentage.	Larves léthales (**). Nombre.	Larves léthales (**). Pourcentage.
I. ♀ DK_3-17 × ♂ $F_1 DK_3$-17/200........	390	293	75,13	97	24,87
II. ♀ $F_1 DK_3$-17/245 × ♂ $F_1 DK_3$-17/200...	340	251	73,83	89	26,17
III. ♀ $F_1 DK_3$-17/6 × ♂ $F_1 DK_3$-17/3......	478	379	79,29	99	20,71
Totaux..................	1 208	923	76,41	285	23,59

(*) Ces croisements se rapportent : *a.* à la femelle DK_3-17 originelle; *b.* à des fils de celle-ci; *c.* à deux femelles, issues de DK_3-17, mâles génétiques inversés en néo-femelles.

(**) Les légères déviations par rapport aux proportions théoriques peuvent être imputées à une mortalité différentielle avant l'éclosion.

(***) Les trois néo-femelles ont été par ailleurs croisées avec des mâles standard du stock et ont donné des pontes dont le développement fut normal.

Les résultats s'interprètent si l'on admet que dans chaque croisement les deux parents étaient hétérozygotes pour le facteur récessif « *léthal-mitotique* » (l. m.). Dans ces croisements, les descendants doivent tous être des mâles (♀ ZZ × ZZ ♂). Le fait a été vérifié pour le croisement (I). La vérification reste en cours pour les croisements (II) et (III).

Caractères de la mutation. — La mutation léthale récessive (l. m.) se manifeste dans les quelques jours qui suivent l'éclosion et avant la prise de nourriture (stades 36/38 de la Table Gallien-Durocher [10]), par le syndrome suivant :

Manifestations morphologiques (*fig.* 1 et 2) :

— Cambrure générale de l'axe antéro-postérieur. Ce caractère est associé au ralentissement de la croissance.

— Arrêt de la croissance et de la différenciation du membre antérieur qui reste à l'état de bourgeon conique.

— Microphtalmie.

— Très faibles ramifications secondaires des branchies.

— Aspect diffus de l'expansion des chromatophores par rapport aux témoins.

— Léger œdème péricloacal.

— Présence de petites hémorragies localisées ou de stases sanguines visibles sous l'épiderme, particulièrement dans la région cardiaque.

Manifestations cytologiques. — L'étude histologique des mutants révèle une situation frappante. Tous les tissus et organes présentent un nombre très exceptionnel de mitoses qui est immédiatement sensible (*fig.* 3 à 6). Les métaphases sont particulièrement nombreuses, comme si les divisions demeuraient longtemps bloquées à ce stade. Souvent les chromosomes apparaissent clivés, tels que dans la prométaphase. Certaines mitoses semblent anarchiques. En fait, des noyaux pycnotiques sont présents,

Explication des Figures.

Fig. 1. — Aspect d'un mutant à l'éclosion.

Fig. 2. — Témoin normal de la même ponte à l'éclosion.

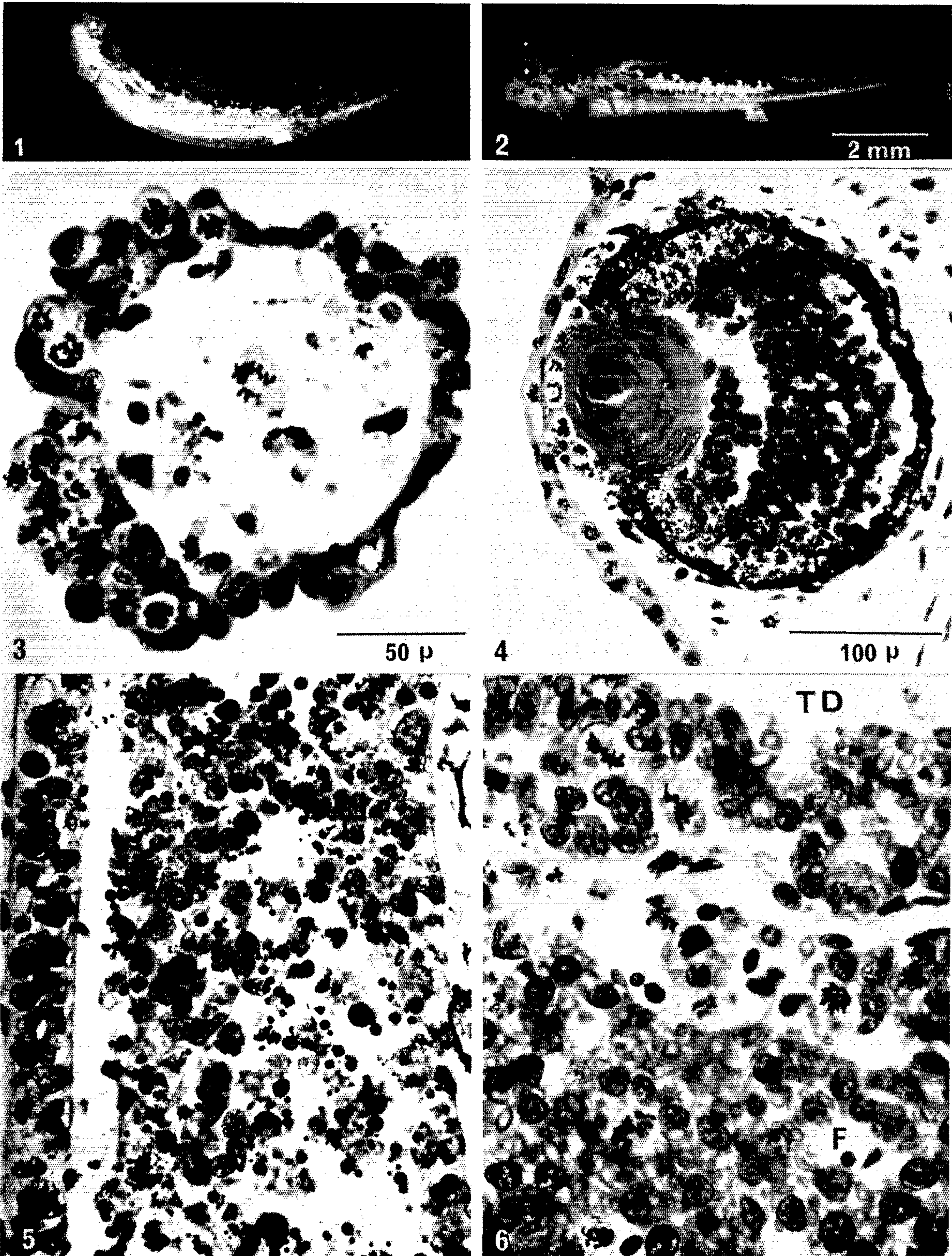
Fig. 3. — Mutant. Coupe transversale dans une branchie. Mitoses dans l'épiderme et le mésenchyme.

Fig. 4. — Mutant. Coupe dans l'œil au niveau du cristallin. Mitoses dans la rétine, la cornée, le mésenchyme, l'épiderme.

Fig. 5. — Mutant. Coupe longitudinale dans la moelle épinière. Mitoses et nombreux noyaux désintégrés.

Fig. 6. — Mutant. Coupe transversale passant au niveau de la paroi du tube digestif (T. d.) et du foie (F).

Pour les figures 1 et 2, le grossissement est indiqué sur la figure 2. Celui des figures 3 5 et 6 est indiqué sur la figure 3 .


1
2
2 mm
3
50 µ
4
100 µ
5
TD
F
6

parfois en grande densité, en particulier dans la moelle épinière (*fig.* 5). L'organogenèse de certains organes très caractéristiques, l'œil par exemple, apparaît perturbée et conduit à la microphtalmie. En coupe, l'œil édifié dans son ensemble, apparaît comme une masse compacte, l'aspect étant lié aux proliférations cellulaires (*fig.* 4).

Au total, on peut suspecter une relation entre l'existence de ces aspects mitotiques, les aberrations de la morphogenèse et finalement, avant toute prise de nourriture, la mort des mutants. Au stade où intervient celle-ci les individus normaux de la ponte ont commencé à s'alimenter (stades 38/39).

Les caractères du syndrome décrit justifient le terme condensé de « *léthal-mitotique* » (l. m.) retenu pour le désigner. Il convient d'en continuer l'étude pour poursuivre l'analyse des phénomènes mitotiques, la chronologie de l'apparition des premières manifestations dans les stades embryonnaires précédant l'éclosion et les propriétés des tissus atteints. Il reste enfin à rechercher l'origine de la mutation dans le stock des Pleurodèles élevés au Laboratoire et comptant la néo-femelle originelle.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) R. R. Humphrey, *J. Heredity*, 39, 1948, p. 255-261.
(2) R. R. Humphrey, *J. Heredity*, 50, 1959, p. 279-286.
(3) R. R. Humphrey, *Am. Zoologist*, 1, 1961, p. 361.
(4) R. R. Humphrey, *Develop. Biol.*, 4, 1962, p. 423-451.
(5) R. R. Humphrey, *J. Exp. Zool.*, 155, 1964, p. 139-150.
(6) T. R. Elsdale, M. Fischberg et S. Smith, *Exptl. Cell Res.*, 14, 1958, p. 642-643.
(7) J. A. Moore, *Genetics*, 27, 1942, p. 406-416.
(8) L. Gallien, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 828.
(9) L. Gallien, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 88, 1954, p. 1-51.
(10) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 91, 1957, p. 97-114.

(*Laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences,*
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

GÉNÉTIQUE. — *Aptitudes sexuelles de divers hybrides interspécifiques de* Chrysotribax hispanus *Fabr.* × Chrysotribax rutilans *Dej.* (*Coléopt. Carab.*). Note (*) de M. **Clément Puisségur**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Alors qu'ils ont régulièrement échoué dans le croisement *Chrysotribax hispanus* × *Chrysotribax rutilans rutilans*, les rétrocroisements avec les deux espèces parentes sont possibles dans le croisement *Chrysotribax hispanus* × *Chrysotribax rutilans perignitus*. D'autre part aucun produit ultérieur à la F_3 n'a pu jusqu'ici être obtenu.

Dans un récent travail [1], j'ai montré que la collaboration factorielle entre *Chrysotribax hispanus* Fabr. et *Chrysotribax rutilans* Dej. était possible dans les deux sens jusqu'à la F_1 imaginale comprise, tant avec *Ct. rutilans rutilans* Dej. concolore qu'avec *Ct. rutilans perignitus* Reit. bicolore. Par contre la combinaison des F_1 entre eux a été toujours négative, aussi bien dans le croisement $h \times r$ que dans le croisement $h \times p$. Ces résultats s'inscrivent d'ailleurs naturellement dans le cadre de la stérilité générale des mâles hybrides interspécifiques chez les *Chrysocarabus* s. l.

Toutefois d'importantes divergences de comportement génétique se manifestent suivant les deux croisements lorsqu'on met à l'épreuve les aptitudes sexuelles de leurs hybrides respectifs.

1. Produits de rétrocroisement avec les espèces parentes. — En raison de la stérilité des ♂♂ F_1, l'obtention de tels produits ne peut être recherchée qu'avec la participation de ♀♀ F_1.

A. Cas des ♀♀ F_1 $h \times r$. — Les rétrocroisements de ces produits ont toujours été négatifs quel que soit le géniteur parental mâle utilisé.

B. *Cas des* ♀♀ F_1 $h \times p$ (*fig.* 1). — Il n'en a pas été de même pour ces dernières. J'ai déjà signalé [1] la réussite complète du back-cross d'une ♀ F_1 (♀ $h \times$ ♂ p) avec un ♂ p : sept imagos $F_2 p$ (1 ♀, 6 ♂♂).

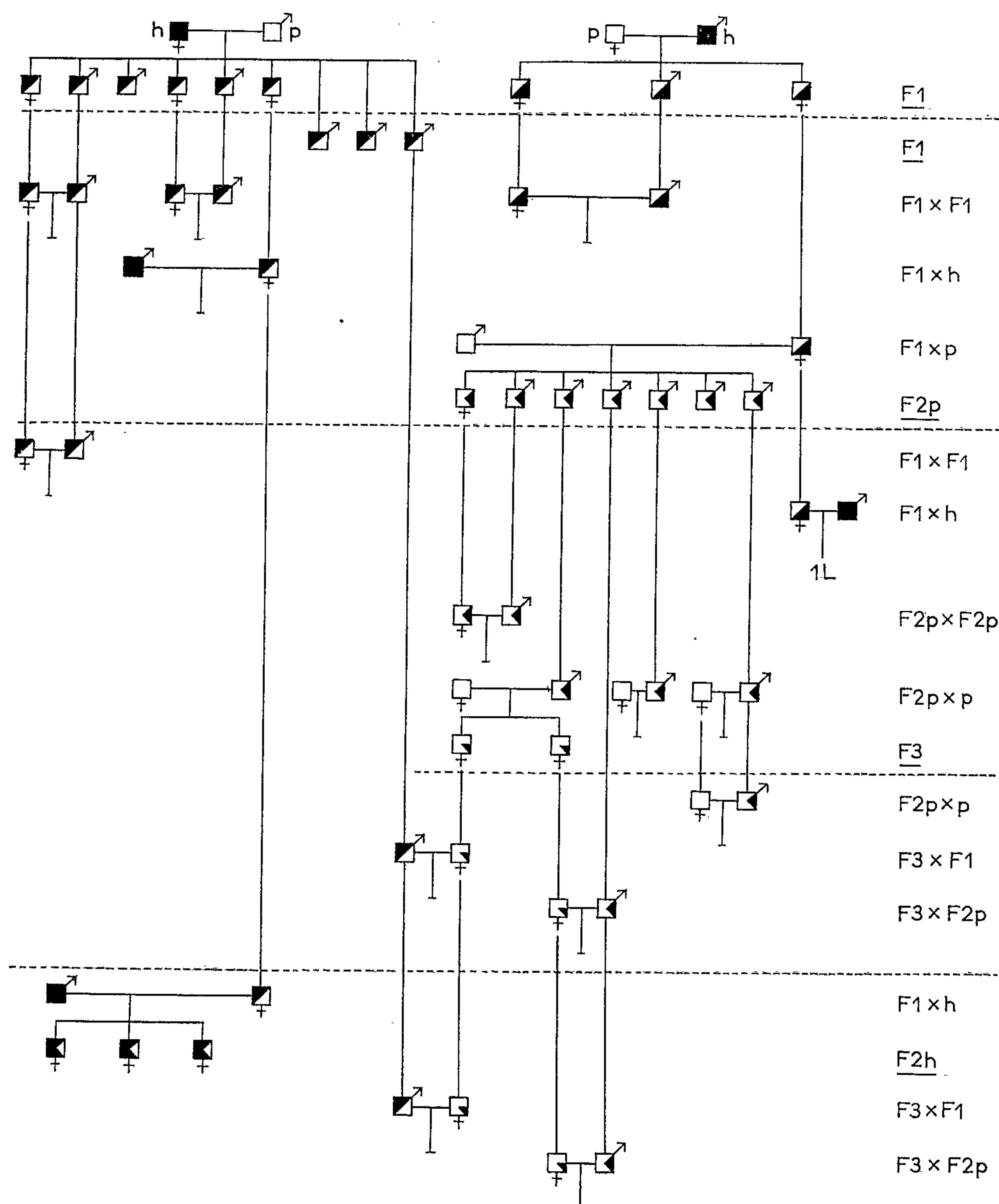
Au contraire, le croisement de retour de deux ♀♀ F_1 avec des ♂♂ h s'était traduit jusqu'à présent par un échec total pour la première (de formule ♀ $h \times$ ♂ p), partiel pour la seconde (de formule ♀ $p \times$ ♂ h) : une larve morte au bout de 14 jours sans avoir mué. La mort a empêché le test prolongé de cette dernière femelle, mais la poursuite de l'expérience avec l'autre a permis d'obtenir, deux ans après l'insuccès initial (cette femelle n'ayant pas été testée la seconde année), une génération d'imagos $F_2 h$ (3 ♀♀).

2. Fertilité des générations ultérieures a la F_1 (*fig.* 1). — Cette question n'intéresse que le croisement $h \times p$.

La confrontation des divers $F_2 p$ entre eux ou avec certains produits d'espèces parentales m'avait permis d'établir qu'un ♂ $F_2 p$ sur six était fertile et qu'associé à une ♀ p il avait concouru à la genèse d'une F_3 de deux imagos ♀.

Deux expériences restaient toutefois en cours :

A. *Combinaison* ♀ $F_3 \times$ ♂ F_1. — Poursuivie pendant deux ans, elle a été sanctionnée par la ponte, chaque année, de six œufs stériles.



Croisement *Ct. hispanus* (*h*) × *Ct. rutilans perignitus* (*p*). Générations successives (imagos). L, larve; lignes de tirets, limites annuelles.

B. *Combinaison* ♀ $F_3 \times$ ♂ $F_2 p$. — Elle s'est traduite la première année par une ponte d'œufs stériles tandis qu'au cours de la seconde aucun œuf n'était déposé.

Conclusions. — Les expériences complémentaires mentionnées ci-dessus permettent de souligner les points suivants :

— Dans le cadre de l'hybridation interspécifique *Ct. hispanus* × *Ct. rutilans*, des rétrocroisements sont possibles entre ♀♀ F_1 et ♂♂ des deux espèces parentes si les géniteurs *rutilans* appartiennent à la sous-espèce *perignitus*. Par contre, ils ont jusqu'à présent régulièrement échoué avec des produits de la sous-espèce *rutilans*.

Si l'on considère les affinités entre *Ct. hispanus* et les diverses formes de *Ct. rutilans*, on constate ainsi que la sous-espèce bicolore *perignitus* de *Ct. rutilans* est non seulement morphologiquement mais encore génétiquement plus voisine de *Ct. hispanus*. Les *rutilans* bicolores doivent donc être tenus comme les plus primitifs et les plus proches des formes ancestrales de la lignée des *Chrysotribax*. Leur chætotaxie labiale présente d'ailleurs de remarquables caractères archaïques.

— La revalorisation sexuelle de mâles hybrides peut advenir dès la seconde génération de rétrocroisement, exactement comme dans le croisement *Chrysocarabus splendens* Oliv. × *Chrysocarabus lineatus* Dej. Mais tout comme dans cette dernière combinaison la fertilité recouvrée n'a été que feu de paille puisqu'elle s'est éteinte à la F_3. Il y a donc entre les déroulements des deux croisements un intéressant parallélisme.

— La réussite du rétrocroisement ♀ F_1 $(h \times p) \times$ ♂ h avec une ♀ F_1 vieille de trois ans, réfractaire en sa première année, est un nouvel exemple, s'ajoutant à la liste déjà bien fournie, des femelles hybrides améliorant leurs aptitudes sexuelles avec l'âge.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) C. Puisségur, *Recherches sur la génétique des Carabes* (Chrysocarabus *et* Chætocarabus) (*Thèse*, 1964, supplément n° 18 à *Vie et Milieu*, p. 1-288, 71 figures, 44 tableaux, 8 planches).

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Rue de l'Université, Montpellier, Hérault.*)

BIOPHYSIQUE. — *Formes tautomères de l'isocytosine, de la cytosine et de la cytidine. Étude en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Claude Hélène** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de l'équilibre entre les formes tautomères de la cytosine, de l'isocytosine et de la cytidine est faite en fonction de la température. La différence d'énergie entre les deux formes tautomères de l'isocytosine en solution aqueuse est d'environ 1 kcal/mole. La stabilité relative des différentes formes tautomères de chacun des composés étudiés est fonction de la nature du solvant.

Dans deux Notes précédentes, nous avons mis en évidence l'existence en solution, de formes tautomères de la cytosine et de la cytidine [1] et de l'isocytosine [2]. L'étude des modifications de l'équilibre entre ces formes tautomères et de leur stabilité relative en fonction de différents paramètres (nature du solvant, pH, température, etc.) doit permettre d'aborder le problème de l'existence de ces formes tautomères dans les polynucléotides et les acides nucléiques.

Conditions expérimentales. — Les spectres d'absorption ont été réalisés avec un spectrophotomètre CARY 15 dont les cellules peuvent être thermostatées.

Les produits utilisés (isocytosine, cytosine, cytidine) sont des produits SIGMA.

Résultats. — 1. *Étude de l'équilibre entre les deux formes tautomères de l'isocytosine en fonction de la température.* — *a.* L'étude spectrale d'une solution aqueuse d'isocytosine en fonction de la température donne les résultats représentés en différentielle sur la figure 1 *a* (concentration : 10^{-4} M, pH $\simeq$ 6 à 20°C). L'effet hyperchrome est maximal à 286 mμ et l'effet hypochrome vers 255 mμ. L'existence de deux points isobestiques à 243 et 267 mμ montre que deux formes seulement interviennent. Le spectre d'absorption de l'isocytosine ne variant pas entre pH 4,5 et 6 [2], l'effet observé ne peut pas être attribué à l'abaissement de pH qui accompagne l'élévation de température. Les deux formes tautomères de l'isocytosine ont les caractéristiques spectrales suivantes [2] (résultats obtenus à partir de la décomposition du spectre d'absorption de l'isocytosine en solution aqueuse) :

	λ_{max} (mμ).	ε_{max}.
A	255	5 600
B	286	8 700

L'élévation de température déplace donc l'équilibre A $\rightleftharpoons$ B de A vers B Les résultats donnés sur la figure 1 *a* permettent de calculer la constante K = [B]/[A] à plusieurs températures. Le report de log K en fonction

de $1/T$ donne une droite (*fig.* 1 *b*) dont la pente permet de déterminer la différence d'énergie ΔE entre les deux formes tautomères A et B : $\Delta E \simeq 1$ kcal/mole. La forme A est la plus stable en solution aqueuse.

b. En solution alcoolique, l'élévation de température conduit à un effet hypochrome vers 290 mμ. La forme B devient la plus stable. La faible proportion de la forme A dans l'éthanol à 20°C (inférieure à 10 %) ne permet qu'une évaluation approximative de la différence d'énergie ΔE entre les deux tautomères dans ce solvant : ΔE semble comprise entre 1 et 3 kcal/mole.

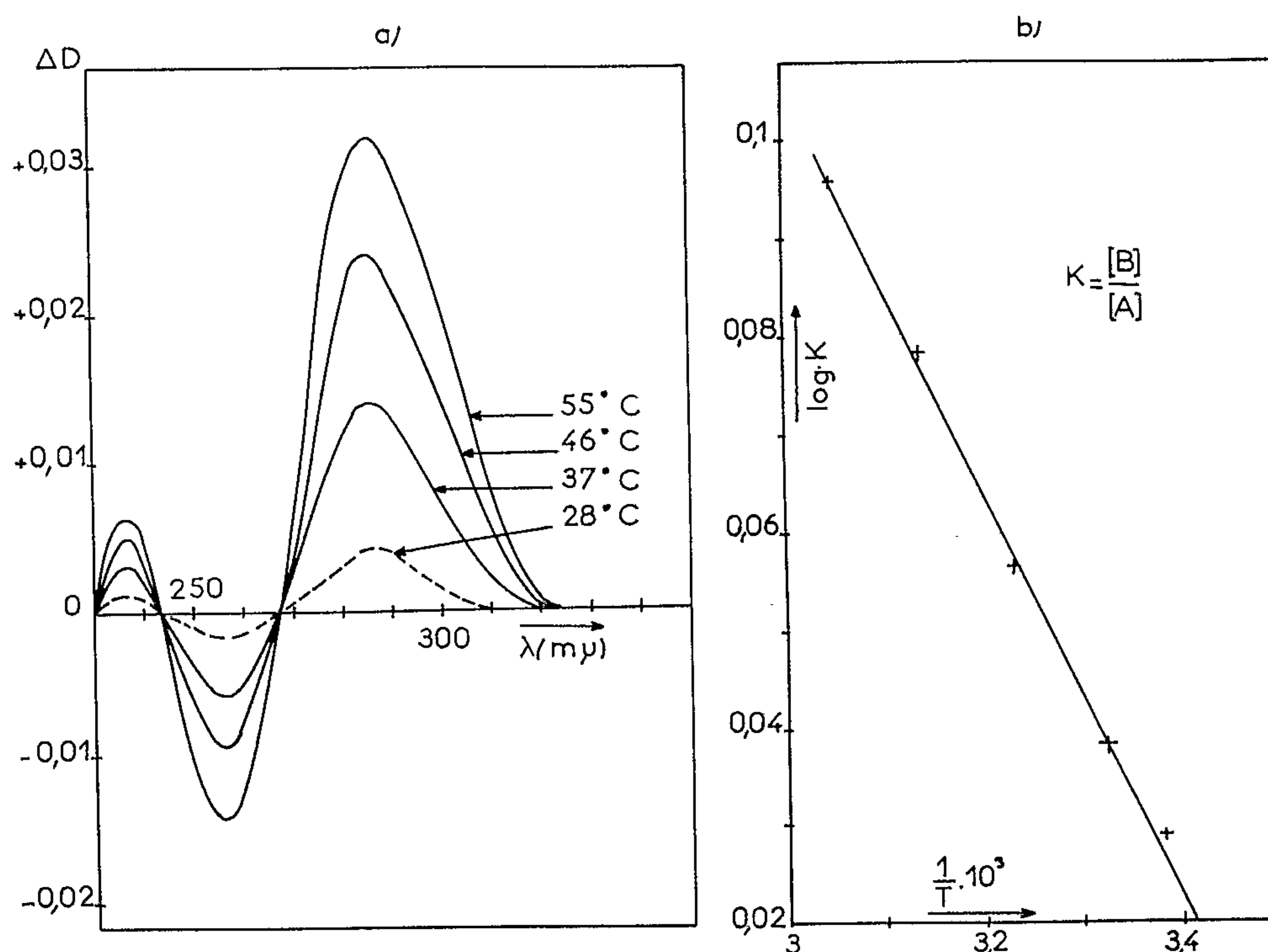


Fig. 1.

(*a*) Variation de densité optique (ΔD), à différentes températures, pour une solution 10^{-4} M d'isocytosine dans l'eau bidistillée. Référence à 23°C.

(*b*) Variation de la constante K de l'équilibre $A \rightleftharpoons B$ en fonction de la température : $\log K = f(1/T)$.

c. Les calculs théoriques ([3]) donnent une différence d'énergie de résonance de 0,06 β entre les deux formes tautomères, soit environ 1 kcal/mole. La forme B, qui a la plus grande énergie de résonance, devrait donc être la plus stable. L'inversion de stabilité observée en passant de l'éthanol à l'eau est probablement due à un effet de solvatation.

d. Remarque. — On peut calculer la variation de densité optique à 255 mμ due à l'élévation de température d'une solution aqueuse 10^{-4} M d'isocytosine, à partir de celle observée à 286 mμ (où seule B absorbe).

Par exemple l'élévation de température de 23 à 55°C doit donner une diminution de densité optique à 255 mμ de 0,0145 (valeur calculée). La valeur expérimentale est comprise entre 0,0140 et 0,0145, ce qui justifie la décomposition spectrale précédemment publiée ([2]) et dont les résultats sont utilisés ici (§ *a*).

2. *Étude de l'équilibre entre les formes tautomères de la cytosine et son nucléoside en fonction de la température.* — *a.* Les formes tautomères précédemment envisagées pour la cytosine et la cytidine sont I, II et III ([1]).

I est la forme prédominante en solution aqueuse et alcoolique :

$$\lambda_{max} \simeq 267 \text{ m}\mu \ (\text{R} = \text{H}) \ \text{ou} \ 271 \text{ m}\mu \quad (\text{R} = \text{ribose}).$$

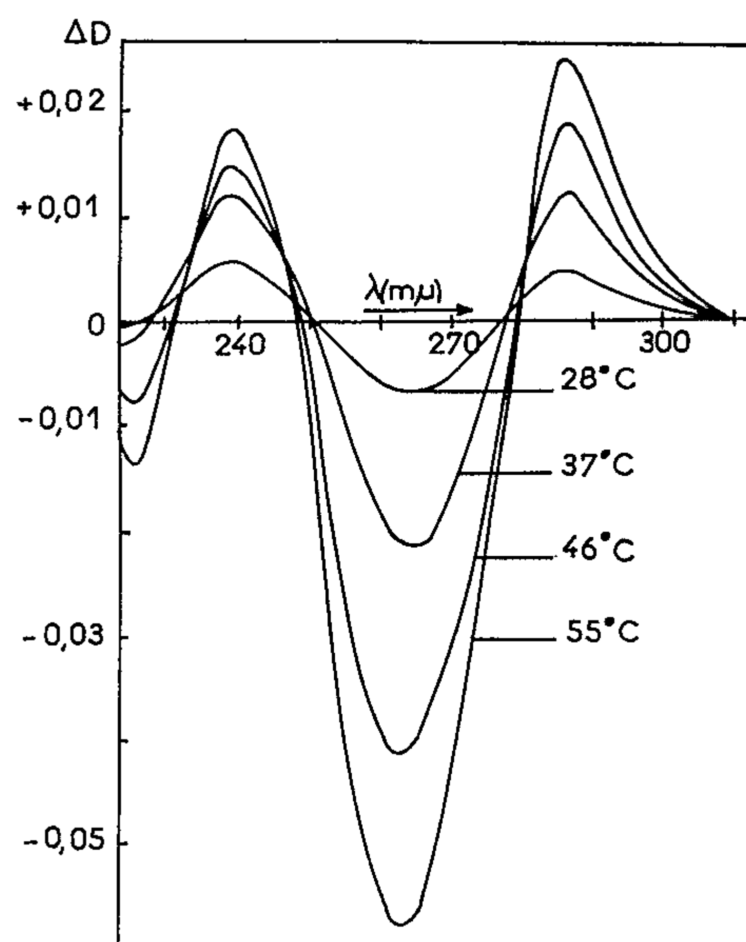


Fig. 2. — Variation de densité optique (ΔD), à différentes températures, d'une solution 2.10^{-4} M de cytosine dans l'eau bidistillée. Référence à 23°C.

La forme tautomère ayant son maximum d'absorption vers 240 mμ est probablement III. En effet, l'étude de l'isocytosine montre qu'une conjugaison du type III (isocytosine A; $\lambda_{max} \simeq 255$ mμ) produit un effet hypsochrome par rapport à une conjugaison du type I (isocytosine B; $\lambda_{max} \simeq 286$ mμ).

La forme tautomère II aurait son maximum situé vers 290 mμ.

b. L'élévation de température d'une solution aqueuse non tamponnée de cytosine se traduit par l'évolution spectrale reproduite en différentielle sur la figure 2 (effet hypochrome vers 265 mμ; effets hyperchromes vers 287 et 240 mμ). Des résultats analogues sont obtenus avec la cytidine (effet hypochrome vers 270 mμ; effets hyperchromes à 243 et 290 mμ). L'absence de points isobestiques semble confirmer l'hypothèse de trois formes tautomères en équilibre ([1]), équilibre déplacé par élévation de température de I vers II et III.

c. En solution alcoolique, l'élévation de température produit un effet hypochrome vers 270 mμ et un effet hyperchrome vers 290 mμ; mais à 240 mμ, on observe un effet hypochrome contrairement à ce que l'on observe en solution aqueuse.

Discussion. — Les faibles proportions des tautomères II et III de la cytosine (ou de la cytidine), comparées à celle de la forme I et le chevauchement des spectres d'absorption, ne permettent pas le calcul des différences d'énergie entre ces diverses formes.

Cependant les résultats précédents semblent montrer :

1° que ces différences d'énergie sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour l'isocytosine [quelques kilocalories par mole, en accord avec les calculs théoriques ([3])];

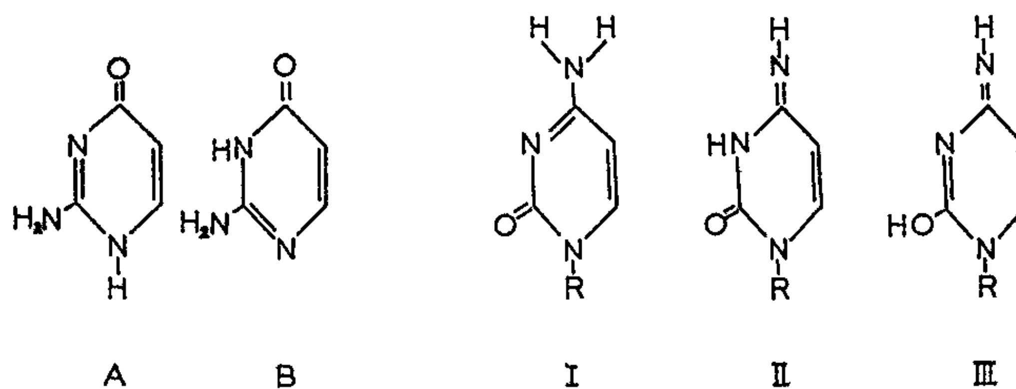


Fig. 3.

2° que la stabilité relative des différentes formes est fonction de la nature du solvant.

Lorsqu'une base telle que la cytosine est incorporée dans un polynucléotide ou un acide nucléique, on doit donc s'attendre à des modifications de la stabilité relative des différentes formes tautomères par rapport à la base libre.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) C. Hélène, A. Haug, M. Delbrück et P. Douzou, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3385.

([2]) C. Hélène et P. Douzou, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4387.

([3]) B. Pullman et A. Pulmann, *Quantum Biochemistry*, Interscience, 1963.

(Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61, rue Buffon, Paris, 5e.)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *La pression partielle de l'oxygène du liquide céphalo-rachidien, nouvelle constante biologique.* Note de MM. **Pierre Mollaret**, **Jean-Jacques Pocidalo**, Mlle **Marie-Claude Blayo** et M. **Claude Poyart**, présentée par M. Gaston Cordier.

La connaissance de la pression de l'oxygène cérébral est d'un intérêt majeur. Les développements techniques récents concernant les électrodes de mesure de la pO_2 ont permis d'aborder ce problème. Si la mesure de la pO_2 intratissulaire comporte encore actuellement beaucoup d'incertitudes, la détermination de la pression partielle d'O_2 dans les liquides biologiques peut être considérée comme très au point à condition de respecter une méthodologie stricte de fabrication et d'étalonnage des électrodes. Certains auteurs prétendent que la pO_2 du L. C. R. représente le reflet de la pression moyenne en oxygène du tissu cérébral : mais il n'est pas possible, dans nos connaissances actuelles, d'infirmer ou de confirmer cette proposition.

Dans le présent travail, nous présenterons des résultats préliminaires concernant la pression partielle de l'oxygène du liquide céphalo-rachidien de l'Homme et du Chien dans des conditions physiologiques et nous tenterons d'esquisser la signification de ces valeurs.

Techniques. — *La détermination de la pression partielle d'oxygène* (pO_2) repose sur un principe polarographique et s'effectue au moyen d'une électrode de platine recouverte d'une membrane de téflon. L'appareil de mesure est un compensateur avec amplificateur à tension continue à montage symétrique, utilisé comme instrument de zéro.

L'étalonnage de cette électrode doit être strict ([1]) et comprend l'utilisation de trois gaz titrés et l'utilisation d'azote pur.

Dans ces conditions expérimentales, la mesure de la pO_2 peut être considérée comme une détermination de référence de la pression en oxygène d'un milieu biologique, la précision et la reproductibilité des mesures étant de haute qualité; pour les valeurs physiologiques, on peut estimer la précision de cette méthode à ± 1 mm Hg.

Dans nos différents protocoles, nous avons chaque fois déterminé la pression partielle de CO_2 (pCO_2) et le pH. La pCO_2 a été mesurée grâce à une électrode de verre avec membrane de téflon. L'estimation du CO_2 total est calculée à partir de l'équation d'Hasselbach-Henderson; la précision de sa détermination dépend des erreurs portant sur celle du pH ($\pm 0,01$) et de la pCO_2 (± 1 mm Hg).

Le prélèvement du liquide céphalo-rachidien par ponction lombaire ou sous-occipitale, doit être effectué avec grande précaution et, surtout, de manière strictement anaérobie : aiguilles et seringues possédant un verrouillage métallique et espace mort de la seringue rempli de L. C. R.

Les prélèvements de sang artériel ont été effectués au niveau de l'artère fémorale chez l'Homme et chez le Chien.

Chez le Chien anesthésié, on a procédé à une étude comparative de la pO_2 du L. C. R. avec celle de la veine jugulaire interne cathétérisée dans sa portion céphalique, ceci permettant l'étude du sang de la circulation cérébrale de retour.

RÉSULTATS. — 1. Nous présentons sur le tableau I une série de résultats obtenus chez l'Homme et destinés à préciser les valeurs normales de la pO_2 du L. C. R. lombaire. Les sujets avaient été recrutés parmi des convalescents n'ayant jamais présenté aucun problème pathologique cardiorespiratoire. Une comparaison a été effectuée entre les paramètres artériels et ceux du L. C. R. concernant la pO_2 et l'ensemble de l'équilibre acidobasique.

TABLEAU I.

Pression partielle d'O_2 et équilibre acidobasique du L. C. R. de l'Homme. Comparaison avec le sang artériel.

	pO_2 (mmHg).		pH.		pCO_2 (mmHg).		CO_2 t. (vol. %).	
	A.	L. C. R.	A.	L. C. R.	A.	L. C. R.	A.	L. C. R.
P. G......	105,5	32,5	7,415	7,305	38,8	45,3	58,5	51,5
P. R......	84,5	31,5	7,405	7,280	37,5	43,2	55,3	46,5
G. L......	78,0	34,5	7,405	7,275	41,3	48,0	60,9	51,1
B. R......	76,0	33,0	7,410	7,310	36,3	45,0	54,1	51,7
P. M......	93,0	30,0	7,520	7,305	30,0	46,0	57,7	52,3
R. J......	84,0	33,5	7,455	7,315	36,3	46,5	60,0	54,0
G. J......	-	32,0	-	7,315	-	43,5	-	52,2
C. L......	73,0	-	7,445	7,310	34,0	-	56,2	-

A, sang artériel; L. C. R., liquide céphalo-rachidien lombaire; pCO_2, pression partielle du CO_2; CO_2 t., CO_2 total.

TABLEAU II.

Pression partielle d'O_2 et équilibre acidobasique du L. C. R. cisternal du Chien. Comparaison avec le sang artériel.

	pO_2 (mmHg).		pH.		pCO_2 (mmHg).		CO_2 t. (vol. %).	
	A.	L. C. R.	A.	L. C. R.	A.	L. C. R.	A.	L. C. R.
10.......	90,0	40,0	7,395	7,350	32,1	39,5	45,7	49,5
11.......	94,5	43,0	7,320	7,315	31,5	43,0	38,3	50,5
13.......	98,0	37,0	7,435	7,330	34,0	45,0	53,1	54,0
14.......	93,0	35,0	7,400	7,310	35,5	44,0	51,8	61,5
15.......	71,5	33,0	7,375	7,310	39,6	46,2	54,0	53,1
17.......	72,0	42,0	7,340	7,307	33,5	42,5	42,6	48,8
18.......	58,0	38,5	7,300	7,260	34,3	37,5	39,9	38,7
19.......	87,0	37,5	7,470	7,345	29,7	40,5	50,9	49,6
20.......	96,5	40,5	7,390	7,347	34,0	40,0	48,4	49,4
21.......	68,0	38,0	7,455	7,360	30,7	39,8	49,9	50,9

A, sang artériel; L. C. R., liquide céphalo-rachidien lombaire; pCO_2, pression partielle du CO_2; CO_2 t., CO_2 total.

La pO_2 du L. C. R. lombaire a, chez l'Homme, une valeur moyenne de 32,4 mmHg ± 2,9. Il est tout à fait remarquable de constater la faible dispersion des valeurs alors que dans le sang artériel la moyenne obtenue est de 84,9 mmHg ± 17,3.

2. L'étude de la pO_2 du liquide cisternal a été effectuée chez le Chien anesthésié, curarisé et soumis à une ventilation artificielle (appareil Hôpital Claude Bernard). Le tableau II donne les résultats obtenus chez dix animaux au niveau du sang artériel et du L. C. R. Il est impossible d'affirmer que tous ces chiens sont exempts de tare cardio-ventilatoire, surtout lorsqu'on considère les diverses valeurs de pO_2 artérielle. La moyenne des valeurs de la pO_2 du liquide cisternal est de 38,5 mmHg ± 6,1 alors que la moyenne des paO_2 est de 82,9 mmHg ± 28,4. Comme chez l'Homme, la dispersion des valeurs de l'oxygénation artérielle sanguine est beaucoup plus importante que celle du liquide cisternal.

Tableau III.

Comparaison de la pO_2 du L. C. R. cisternal et du sang veineux cérébral chez le Chien.

	pO_2 (mm Hg).			pH.			pCO_2 (mm Hg).		
	S. Art.	S. Vj.	L. C. R.	S. Art.	S. Vj.	L. C. R.	S. Art	S. Vj.	L. C. R.
17........	72,0	55,0	42,0	7,340	7,340	7,307	33,5	36,0	42,5
18........	58,0	47,0	38,5	7,300	7,290	7,260	34,3	38,0	37,5
20........	96,5	77,0	40,5	7,390	7,400	7,347	34,0	38,0	40,0
21........	68,0	41,0	38,0	7,455	7,410	7,360	30,7	36,0	39,8

S. Art., sang artériel fémoral; S. Vj., sang veineux de la jugulaire interne; L. C. R., liquide céphalo-rachidien cisternal.

3. Une autre série de résultats est présentée sur le tableau III destiné à préciser les rapports entre la pO_2 du liquide cisternal et celle du sang veineux cérébral :

— la moyenne des valeurs de la pO_2 du L. C. R. (39,8 ± 3,7) est peu dispersée à la différence des paO_2 artérielles (73,6 ± 32,7);

— la moyenne des valeurs de la pO_2 veineuse cérébrale est de 55,0 ± 31,5; elle exprime une dispersion de même ordre que celle du sang artériel. Ces valeurs sont toujours supérieures à celles de la pO_2 du L. C. R.

Discussion. — L'oxygène existe à l'état dissous dans l'ensemble du liquide céphalo-rachidien et sa pression partielle représente une constante biologique dont la connaissance peut avoir une importance fondamentale en physiologie et en pathologie. Pour la première fois sont présentés des valeurs de la pO_2 des liquides lombaires et cisternaux chez l'Homme et chez le Chien, qui peuvent être considérés comme des valeurs normales. Les résultats (peu nombreux) donnés jusqu'à présent dans la littérature [(2), (3)] n'intéressant que des sujets pathologiques demeuraient de ce fait, sans interprétation, et restaient par ailleurs critiquables étant donné la méthodologie et le type d'électrodes utilisées.

La moyenne de la pO_2 du L. C. R. cisternal du Chien est supérieure à celle de la pO_2 du L. C. R. lombaire de l'Homme; mais le protocole expérimental est un peu différent puisque les sujets humains étaient toujours conscients et que les chiens étaient anesthésiés et ventilés artificiellement. Nous n'avons pas encore pu préciser s'il existait un gradient d'oxygène entre liquides ventriculaire, cisternal et lombaire chez un même sujet. Son existence pourrait être un argument très intéressant pour éclairer la signification de la pO_2 du L. C. R.

Nous poursuivons nos études sur les variations de la pO_2 du L.C.R., d'une part dans diverses affections pathologiques intéressant le système nerveux, d'autre part dans le domaine purement physiologique, en particulier les modifications de l'oxygénation du L. C. R. lors de variations ventilatoires, métaboliques et hémodynamiques systémiques. Dans ces conditions, peut-être pourra-t-on connaître un jour, de façon plus précise, la signification exacte de l'oxygène du L. C. R., problème physiologique fondamental mais méthode intéressant hautement la pathologie, surtout dans le cas où l'on prouverait que le métabolisme cérébral s'inscrit au sein même de ce liquide biologique facilement accessible.

(1) M. C. Blayo et J. J. Pocidalo, *Presse Médicale*, 48, 1963, p. 2297-2300.

(2) B. M. Bloor, J. Fricher, F. Hellinger, K. Nishioka et J. Mc Gutchen, *Arch. Neurol.*, 4, 1961, p. 37.

(3) S. Jarnum, I. Lorenzen et E. Skinhøj, *Neurology*, 14, n° 8, 1964, p. 703.

(*Groupe de Recherches de Réanimation respiratoire de l'I.N.S.E.R.M.,
Hôpital Claude-Bernard,
10, avenue de la Porte-d'Aubervilliers, Paris, 19e.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les alcaloïdes du* Genista radiata *Scop. Isolement de la rétamine et de la d-spartéine.* Note de MM. **Guy Faugeras** et **René-Raymond Paris**, présentée par M. René Fabre.

Dans les rameaux du *Genista radiata* Scop. ont été mis en évidence, par chromatographie et électrophorèse, sept alcaloïdes dont quatre ont été identifiés à la rétamine, la *d*-spartéine, la N-méthyl-cytisine et l'anagyrine. De plus, la rétamine et la *d*-spartéine ont été isolées à l'état pur.

En vue d'une étude chimiotaxonomique de certains groupes de Légumineuses, nous avons déjà analysé plusieurs espèces appartenant aux tribus des Sophorées, Podalyriées et Génistées. Nous poursuivons actuellement des recherches sur les constituants chimiques des Génistées. Le genre *Genista* a déjà fait l'objet de plusieurs Notes concernant notamment les flavonoïdes et les alcaloïdes du *Genista rætam* Forsk. (*Retama rætam* Webb et Berth.) [(2), (7) et du *Genista pilosa* L. (3).

La présente Note se rapporte aux alcaloïdes d'une espèce encore mal connue : le *Genista radiata* Scop. [*Cytisus radiatus* Koch, *Cytisanthus radiatus* (L.) Lang, *Spartium radiatum* L.] (récolte faite en septembre au jardin du Muséum).

1. Essais préliminaires. — Un extrait méthanolique préparé à partir de la plante fraîche a été analysé par chromatographie et électrophorèse sur papier : méthode ascendante avec trois solvants différents sur papier Arches 302 et dans les conditions précisées par Jaminet (4) pour le *Sarothamnus scoparius* K.; électrophorèse bidimensionnelle en milieu acide puis alcalin, selon une technique mise au point pour l'étude du *Genista rætam* Forsk. (2). Deux alcaloïdes ont été caractérisés : spartéine et rétamine. Le détail de ces résultats figure dans le tableau.

2. Extraction des alcaloïdes. — 80 g de plante fraîche sont stabilisés par action du méthanol bouillant puis pulvérisés et épuisés à chaud par le même solvant. La teinture ainsi obtenue est additionnée de 250 ml d'acide sulfurique à 1 % (v/v), concentrée sous pression réduite jusqu'à élimination totale du méthanol, et filtrée. Le filtrat est lavé à l'éther jusqu'à disparition de la coloration jaune dans la phase organique.

A. *Isolement de la rétamine.* — Après alcalinisation par la soude au 1/3, la solution est à nouveau épuisée par l'éther. Celui-ci est desséché sur sulfate de sodium sec, concentré sous pression réduite et placé au réfrigérateur. Après 48 h, il apparaît d'abondants cristaux légèrement jaunâtres qui sont essorés et séchés sous vide. Par recristallisation dans l'acétone bouillante, on obtient des prismes réguliers incolores (poids : 114 mg).

Le corps ainsi isolé possède en chromatographie les caractères de la rétamine ou hydroxyspartéine (*cf.* tableau). Le point de fusion instantané est de 166° et ne s'abaisse pas par mélange avec un témoin de rétamine;

il possède un pouvoir rotatoire droit ($[\alpha]_D^{20} + 49°$, solution à 1 % dans le méthanol), semblable à celui établi par Sandberg ([8]) pour la rétamine isolée du *Genista rœtam* Forsk. ($[\alpha]_D^{20} + 47°$). Enfin, son spectre infrarouge (dans le nujol) est rigoureusement superposable à celui d'un témoin de rétamine pure.

Alcaloïdes du Genista radiata *Scop.*

Chromatographie (R_f) sur papier Arches 302. 1.	2.	3.	en couche mince d'acide silicique. 4.	Électrophorèse (déplacement en millimètres vers la cathode) 1 h 30 mn, 10 V/cm. Acide formique 5 %.	Ammoniaque 10 %.	Identification.	Alcaloïdes bruts extraits (% plante sèche), total : 0,943.	Dosaga densitométrique (% plante sèche), total : 1,13.
0,63	0,94	0,51	0,94	88	72	*d*-spartéine $[\alpha]_D + 17°,5$ Dipicrate F 208°	0,445	0,54
0,28	0,90	0,34	0,64	83	27	Rétamine $[\alpha]_D + 49°$ F 166°	0,483	0,57
0,34	0,57	0,22	0,24	53	0	N-méthylcytisine	Au total : 0,015	Au total : 0,02
0,50	0,67	0,25	0,40	47	0	Anagyrine		
0,21 (*)	**0,40 (*)**	**0,16 (*)**	**0,10 (*)**	2	0	–		
0,25 (*)	–	**0,29 (*)**	–	53	70	–		
0,60 (*)	–	**0,57 (*)**	–	80	65	–		

(1) *n*-butanol-acide acétique-eau (4-1-5).
(2) isopropanol-HCl-eau (8-1-1).
(3) isobutanol-HCl-eau (5-7,5-13,5).
(4) cyclohexane-diéthylamine (7-3).
(*) Les chiffres gras lus sur une ligne horizontale ne correspondent pas obligatoirement à la même substance, dans les divers solvants.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure à l'identité entre l'alcaloïde extrait du *Genista radiata* Scop. et la rétamine isolée pour la première fois d'un des *Genista* groupés par Boissier dans le genre *Retama* : *R. sphærocarpa* Boiss. (*Genista sphærocarpa* Lam.).

B. *Isolement de la d-spartéine.* — Les liqueurs mères ayant servi à l'isolement ou à la purification de la rétamine sont additionnées d'un excès d'acide sulfurique à 1 %. Puis les solvants organiques sont chassés sous vide et la liqueur aqueuse, alcalinisée franchement par la soude au 1/3, est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau. Un contrôle du distillat montre la présence de spartéine accompagnée d'une faible proportion de rétamine. Pour la purification, a été utilisée la chromatographie en couche mince préparative.

Les liqueurs sulfuriques ayant servi à fixer le distillat sont réunies, alcalinisées, puis épuisées à l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther est dissous dans le méthanol et la solution est déposée, en même temps qu'un

témoin de spartéine, au bas de deux plaques de verre recouvertes d'une couche d'acide silicique (Kieselgel G. Merck) de 0,5 mm d'épaisseur. La chromatographie est effectuée avec le mélange cyclohexane-diéthylamine (7-3) pendant 1 h; la zone correspondant au témoin de spartéine est détachée à l'aide d'une spatule. Elle est ensuite éluée au méthanol; la solution est centrifugée puis évaporée à sec sous vide. Elle abandonne un résidu huileux jaune pâle (poids : 53 mg). Ce corps possède un pouvoir rotatoire droit ($[\alpha]_D^{20}$ + 17°,5, solution à 1 % dans le méthanol) semblable à celui de la *d*-spartéine ($[\alpha]_D^{20}$ + 17°) du *Genista ætnensis* D. C. ([5]).

D'autre part, à partir de la solution méthanolique, le picrate a été préparé [aiguilles jaune vif de point de fusion identique à celui du dipicrate de *d*-spartéine : 208° (bloc Maquenne)].

Ainsi le deuxième alcaloïde isolé du *Genista radiata* Scop. est identique à la *d*-spartéine ou pachycarpine, isolée pour la première fois de *Sophora pachycarpa* L. Elle est rare chez les Génistées; elle accompagne la rétamine dans les espèces du genre *Retama* Boiss. Ce fait revêt une importante signification chimiotaxonomique.

C. *Caractérisation de la* N-*méthyl-cytisine et de l'anagyrine.* — Les eaux mères déjà épuisées par l'éther conservent une réaction positive avec les réactifs des alcaloïdes, aussi a-t-il été procédé à une nouvelle extraction par le chloroforme. Les extraits chloroformiques séchés sur sulfate de sodium sec et concentrés abandonnent un résidu pâteux rosé (poids : 7,3 mg) qui est dissous dans le méthanol. La solution est analysée par chromatographie sur papier dans trois solvants, chromatographie en couche mince et électrophorèse bidimensionnelle dans les conditions précisées plus haut.

Ces expériences sont faites comparativement à des témoins des principaux alcaloïdes rencontrés dans les espèces voisines : spartéine, pachycarpine, génistéine, rétamine, cytisine, N-méthyl-cytisine, anagyrine, lupanine, sphærocarpine et salsolidine. Les résultats montrent que le résidu d'extraction chloroformique est un mélange d'au moins sept corps en proportions très inégales. Le plus abondant possède les caractères de la N-méthyl-cytisine (*cf.* tableau), il est aussi révélable par le chlorure ferrique en solution alcoolique à 2 %. Une deuxième base donnant la même réaction peut être identifiée à l'anagyrine. En dehors de petites quantités de rétamine et *d*-spartéine, les diverses techniques d'analyse montrent aussi la présence, à l'état de traces, d'autres alcaloïdes. Mais il n'est pas possible de caractériser la lupanine rencontrée dans d'autres espèces à rétamine et *d*-spartéine, ni la cytisine que Klein et Farkas ([6]) avaient mis en évidence dans les feuilles du *Genista radiata*.

3. Étude quantitative. — Afin de préciser les résultats obtenus a été effectué le dosage des alcaloïdes par densitométrie des taches obtenues après électrophorèse sur papier et révélation au réactif de Dragendorff.

La technique utilisée est semblable à celle que nous avions mise au point pour l'aconit ([1]).

Pour le dosage de la rétamine et de la *d*-spartéine la prise d'essai est de 10 μl d'une teinture méthanolique au 1/10 du *Genista radiata*, l'électrophorèse est effectuée en milieu alcalin (ammoniaque à 5 %) pendant 1 h 30 mn avec un champ électrique de 10 V/cm. Les taches révélées au réactif de Dragendorff dilué au 1/25 sont analysées au densitomètre Photovolt 501 A.

Le dosage des autres bases est effectué après électrophorèse en milieu acide (acide formique : 5 %) à partir d'une teinture méthanolique au 1/4 (prise d'essai : 20 μl). La trop faible teneur en ces alcaloïdes ne permettant pas de les doser séparément avec précision, nous avons fait une évaluation globale des taches réunies, par rapport à une gamme étalon de N-méthylcytisine.

Les résultats, qui figurent au tableau, montrent la richesse en alcaloïdes du *Genista radiata* Scop. La rétamine et la *d*-spartéine, en proportions équivalentes, sont prédominantes. Le nombre trouvé pour la *d*-spartéine corespond à celui qu'avaient donné Jaretzky et Axer ([5]) pour le dosage des bases distillables : 0,58 à 0,62 %.

En résumé, d'après ses alcaloïdes, tant au point de vue quantitatif qu'au point de vue qualitatif, le Genêt radié doit être rapproché des espèces du genre *Retama* Boiss.

([1]) G. Faugeras et R. Paris, *Ann. pharm. franç.*, 18, 1960, p. 465.

([2]) G. Faugeras, R. Paris et M. H. Meyruey, *Ann. pharm. franç.*, 20, 1962, p. 768 et 21, 1963, p. 675.

([3]) G. Faugeras et M. Paris, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3113.

([4]) F. Jaminet, *Contribution à l'étude de l'analyse, du métabolisme et de la biogenèse des alcaloïdes et des amines pyrocatéchiques du Genêt à balai*, Maloine, Paris, 1963.

([5]) R. Jaretzky et B. Axer, *Arch. Pharm.*, 272, 1934, p. 152.

([6]) G. Klein et E. Farkas, *Oester. bot. Z.*, 79, 1930, p. 107.

([7]) R. R. Paris et G. Faugeras, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1728.

([8]) F. Sandberg. *Pharmaceutisch Weekblad*, 93, 1958, p. 8.

([9]) E. Steinegger, R. Bernasconi et G. Ottaviani, *Pharm. Acta Helv.*, 38, 1963, p. 371.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière médicale, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

BIOCHIMIE. — *Mode d'action de la phospholipase* A *du venin de serpent sur les substrats élaïdisés.* Note (*) de MM. **Pierre Dauvillier, Gérard H. de Haas, Laurent L. M. Van Deenen** et Mme **Jeanine Raulin**, présentée par M. Jean Roche.

On effectue la synthèse d'une γ-élaïdyl, β-(9,10-tritium) stéaryl, L-α-glycéryl-phosphorylcholine. L'hydrolyse de cette substance par la phospholipase A du venin de *Crotalus adamanteus* libère uniquement l'acide stéarique. La forme géométrique des acides gras du substrat n'influe donc pas sur le mode d'action de la phospholipase A du venin de serpent qui s'exerce toujours sur la position β des phosphatidylcholines.

L'étude de la distribution des acides gras dans les molécules phospholipidiques du foie de l'animal auquel on a administré des régimes riches en acides gras insaturés de forme *trans* fait l'objet du travail de certains d'entre nous [1].

Le procédé mis en œuvre pour localiser les acides gras de ces substances consiste à en effectuer l'hydrolyse enzymatique par la phospholipase A du venin de serpent, puis à analyser la composition en acides gras des produits de la réaction. Le mode d'action de la phospholipase A du venin de serpent est bien connu et, depuis les travaux de De Haas et Van Deenen [2], on admet que l'enzyme exerce un effet catalytique sur l'hydrolyse des liaisons esters formées entre les acides gras et l'alcool secondaire du glycérol. Toutefois, s'il en est ainsi lorsque les acides gras du substrat sont saturés ou insaturés de forme *cis*, on ignore à l'heure actuelle si la phospholipase A du venin de serpent agit de la même façon lorsque le substrat phospholipidique renferme des acides gras insaturés de forme *trans*.

Les résultats de nos analyses indiquent une distribution préférentielle des acides gras élaïdisés dans les phospholipides du foie. On peut alors se demander, avant de publier le compte rendu de ces déterminations, si le mode d'action de la phospholipase A du venin de serpent est bien le même quelle que soit la forme géométrique du substrat dont elle catalyse la scission hydrolytique.

C'est la raison pour laquelle nous avons établi une collaboration entre nos deux laboratoires dans l'intention d'étudier comment s'effectue l'hydrolyse enzymatique de quelques phospholipides élaïdisés, après en avoir réalisé la synthèse. Il est évident qu'une étude approfondie de la question exige la préparation de phosphatidyléthanolamines et de phosphatidylcholines dans lesquelles l'acide élaïdique est localisé, soit en position γ soit en position β du glycérol, l'autre position étant occupée par un acide saturé ou un acide insaturé de forme *cis*. Ces synthèses sont en voie d'achèvement.

Pour le moment, nous sommes en mesure d'étudier le mode d'action de la phospholipase A du venin de *Crotalus adamanteus* sur une préparation de γ-élaïdyl, β-(9,10-tritium) stéaryl, L-α-glycérylphosphorylcholine obtenue de la façon suivante :

— extraction des phospholipides de l'œuf par précipitations acétoniques répétées;

— précipitation des lécithines à l'état de sels de cadmium selon la méthode de Pangborn (3);

— destruction du complexe lécithine-cadmium sous l'action des résines échangeuses d'ions;

— hydrolyse complète des liaisons esters par la méthode de Hanahan (4);

— réacylation des deux alcools par l'acide élaïdique;

— hydrolyse enzymatique de ce diélaïdyl, glycérylphosphorylcholine par la phospholipase A du venin de serpent;

— réacylation par l'acide stéarique tritié en 9, 10.

L'analyse chromatographique indique que l'acide élaïdique et l'acide stéarique figurent dans cette préparation en quantités équimoléculaires (chromatographie sur papier imprégné d'acide silicique : acide élaïdique, 49,7 %; acide stéarique, 50,3 %; chromatographie gaz liquide : acide élaïdique, 49,6 %; acide stéarique, 50,5 %). Son activité spécifique mesurée au compteur à scintillation Packard Tri-Carb est de $1,3.10^9$. cpm/mmole.

La dégradation enzymatique par la phospholipase A du venin de *Crotalus adamanteus* est effectuée au sein du système : tampon borate (Ca^{++})-éther par la méthode de Van Deenen (5). Après 1 h d'incubation à 20°C la lécithine est entièrement hydrolysée en composé lyso- et acides gras libres. On sépare ces produits par chromatographie sur papier imprégné d'acide silicique. La lysophosphatidylcholine analysée en résonance magnétique nucléaire à 5,1 ppm indique l'absence, autrement qu'à l'état de traces, de β-élaïdyl, L-α-glycérolphosphorylcholine. De plus, l'essai d'hydrolyse de ce composé lyso- par la phospholipase A du venin de *Crotalus adamanteus* s'est révélé absolument infructueux montrant par là qu'il s'agit uniquement d'une γ-lysolécithine. On sait en effet que la phospholipase A du venin de serpent est totalement inactive sur ces composés alors qu'elle catalyse l'hydrolyse complète des β-lysolécithines [De Haas et Van Deenen (6)].

Par ailleurs, on analyse la composition en acides gras de cette γ-lysophosphatidylcholine et celle des acides gras libérés et l'on détermine leur activité spécifique par comptage en scintillation. Bien qu'on puisse observer sur le chromatogramme un très petit épaulement d'acide stéarique (estimé approximativement à 1 %), l'acide élaïdique est l'unique composant de la lysophosphatidylcholine. La mesure de la radioactivité de ce composé montre qu'il constitue seulement 1,7 % de la radioactivité totale de la

lysolécithine alors que celle des acides gras libérés par la phospholipase A est de l'ordre de 98,5 %.

On est alors en droit de conclure que la phospholipase A du venin de serpent n'agit pas préférentiellement sur les liaisons esters formées avec l'acide élaïdique et que son action s'exerce toujours sur la position β des lécithines quelle que soit la forme géométrique du substrat qui lui est offert.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J. Raulin, Nguyen Thi Thê et R. Jacquot, *Federation of European Bioch. Soc. 1 st Meeting*, London, 1964, Abstract A 123.

(2) G. H. de Haas et L. L. M. van Deenen, *The Enzymes of Lipid Metabolism*, Desnuelle Ed. Pergamon Press, 1961, p. 53.

(3) M. Pangborn, *J. Biol. Chem.*, 188, 1950, p. 471.

(4) D. J. Hanahan, M. Rodbell et L. D. Turner, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 431.

(5) L. L. M. van Deenen et G. H. de Haas, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 538.

(6) G. H. de Haas et L. L. M. van Deenen, Résultats en cours de publication.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Organisch Chemical Laboratorium, Rijksuniversiteit, Utrecht, Hollande.*)

BIOCHIMIE. — *Étude comparative des lipides sanguins chez la mère et le fœtus à terme dans l'espèce humaine.* Note (*) de Mme **Claude Degrelle-Cheymol**, présentée par M. Léon Binet.

Une étude détaillée des acides gras sériques de part et d'autre de la barrière placentaire a permis de montrer une plus grande désaturation des acides gras totaux de la mère par rapport à ceux du fœtus portant principalement sur l'acide linoléique.

Le problème des échanges fœtomaternels est loin d'être élucidé en ce qui concerne les lipides. On pensait au début de ce siècle avec Hofbauer à une hydrolyse placentaire des lipides (triglycérides et phospholipides) similaire à l'hydrolyse intestinale. Mais, on n'a jamais pu mettre en évidence dans le placenta humain à l'aide de procédés histochimiques les enzymes nécessaires à cette hydrolyse ([7]). Plus récemment, Goldwater et Stettern ([2]), à l'aide de deutérocholestérol chez la Ratte gestante et Popjak ([4]) à l'aide de phospholipides ^{32}P sur la Lapine gestante, montrèrent le faible passage du cholestérol et l'absence de passage des phospholipides. Ce dernier auteur ([5]), à la suite de Nielson ([3]) suggère la synthèse totale par le fœtus de ses propres graisses et de son cholestérol à partir de l'acétate maternel. Il est cependant très difficile d'appliquer ces conclusions à l'espèce humaine. Plus récemment encore, Yamaguchi et coll. ([7]) ont expérimenté *in vitro* sur le placenta humain en incubation et en perfusion avec une suspension très fine d'huile de sésame : après une étude histologique très complète, ils suggèrent un mécanisme de passage analogue à la pinocytose.

A l'encontre de ce dernier travail, — effectué *in vitro* avec une suspension de graisse végétale non physiologique —, nous nous sommes proposés de comparer les lipides sanguins de la Femme en fin de gestation et du fœtus à terme. L'amélioration des techniques de fractionnement des acides gras et des différentes classes de lipides (chromatographie en phase gazeuse et chromatographie sur colonne d'acide silicique) nous a permis d'établir une certaine différence de composition de part et d'autre de la barrière placentaire. Dans un premier travail, nous avons étudié sur un certain nombre de cas normaux la teneur en lipides totaux et en cholestérol des deux milieux sanguins, ainsi que la composition globale en acides gras. Dans un travail ultérieur, nous nous proposons d'étudier le fractionnement des différentes classes de lipides (acides gras non estérifiés, cholestérol libre, cholestérol estérifié, triglycérides et phospholipides) et la répartition des acides gras totaux entre elles.

Les prélèvements sanguins sont effectués au cours de l'accouchement, juste après l'expulsion, simultanément à la veine du pli du coude de la mère et à la veine ombilicale du cordon. Les échantillons de sang sont centrifugés rapidement et les sérums sont décantés. Sur ces derniers nous effectuons les dosages classiques des lipides totaux (méthode de Delsal) et du cholestérol

(réaction de Liebermann-Burchard). Le sérum restant est utilisé pour déterminer la composition en acides gras totaux. Une lyophylisation préliminaire permet, d'une part, la dénaturation des lipoprotéines sans altérer l'intégrité des structures moléculaires des acides gras, et d'autre part la conservation des échantillons. L'extraction des lipides totaux se fait ensuite à l'aide d'alcool-éther (3-1, v/v) à chaud et à reflux selon Bloor. Une centrifugation élimine les protéines épuisées et, après évaporation sous vide, l'extrait lipidique est repris par un mélange chloroforme-méthanol qui ne dissout pas les substances non lipidiques. Enfin les acides gras estérifiés ou non, sont transformés en esters méthyliques par la méthode de transméthylation de Stoffel ([6]). Cette dernière opération, qui augmente la volatilité des acides gras, permet leur analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Résultats. — 1° *Lipides totaux et cholestérol.* — Les moyennes de 12 dosages exprimés en grammes par litre de sérum sont portées sur le tableau suivant (l'intervalle de confiance est calculé pour une probabilité de 95 %).

Sérum.	Mère.	Cordon.
Lipides totaux	10,66 ± 0,85	3,15 ± 0,65
Cholestérol total	3,15 ± 0,65	0,83 ± 0,08

L'hyperlipémie gravidique et l'hypercholestérolémie parallèle ont été souvent décrites. La sécrétion énorme des œstrogènes en fin de grossesse semble en être responsable ainsi que l'hyperutilisation du glucose entraînant une déficience glucidique. L'organisme maternel fait alors appel à ses réserves lipidiques et l'activité considérable de ce métabolisme se traduit par l'hyperlipémie. Les faibles teneurs du sang fœtal en cholestérol, et d'une façon plus générale en lipides totaux, contrastent avec l'hyperlipémie maternelle.

2° *Fractionnement des acides gras totaux* — La répartition des acides gras totaux dans le sérum de la mère et du cordon (moyenne de sept cas) est rapportée dans le tableau suivant :

Acides gras.	Doubles liaisons.	Sérum sanguin (%). Mère.	Sérum sanguin (%). Cordon.
Acide laurique C_{12} / » myristique C_{14}	–	4,9	5,8
» palmitique C_{16}	–	31,9	34,6
» palmitoléique C_{16}	1	5,2	5,3
» stéarique C_{18}	–	8	12,4
» oléique C_{18}	1	26,7	25,3
» linoléique C_{18}	2	14	7,2
» eicosatriénoïque C_{20} / » arachidonique C_{20}	3 / 4	4,7	5,7

Si l'on compare les différentes valeurs des pourcentages des acides gras dans les sérums sanguins de la mère et du fœtus, on s'aperçoit que le taux

des acides gras insaturés du sang maternel est supérieur à celui du sang fœtal. Cette différence porte surtout sur l'acide linoléique dont l'importance métabolique comme acide gras essentiel précurseur de l'acide arachidonique n'est pas discutée. Afin de rendre plus évidente cette conclusion, nous avons établi pour les mêmes cas étudiés les rapports des taux des acides gras saturés à ceux des acides gras insaturés. Ces rapports ont l'avantage de faire apparaître plus clairement la plus grande désaturation des acides gras maternels (*voir* tableau suivant).

Rapports acides gras saturés/acides gras insaturés.

	Sérum sanguin.	
Cas n°	Mère.	Cordon.
1	0,91	0,97
2	0,93	1,18
3	0,66	1,23
4	0,96	1,57
5	0,88	1,43
6	0,89	1,11
7	0,97	0,91
MOYENNE	0,88	1,21

Cette saturation relative des acides gras fœtaux avait déjà été mise en évidence par Furuhjelm ([1]) à l'aide de l'indice d'iode.

Afin de rendre cette observation plus concluante, nous avons appliqué à ces résultats le test statistique t de Student-Fischer, qui permet de comparer les moyennes d'un petit nombre d'échantillons ([8]).

En se rapportant à la table de distribution de t de Student-Fischer on s'aperçoit que la valeur calculée à partir des données expérimentales permet de conclure à une différence significative entre les deux moyennes au seuil de 1 %.

Ces conclusions confirment le travail de Furuhjelm ([1]) et montrent que le déficit en acides gras insaturés du sang fœtal par rapport au sang maternel porte principalement sur l'acide linoléique (le sang fœtal en contient moitié moins que le sang maternel). Cet acide gras essentiel, point de départ de la biosynthèse des acides hautement insaturés, provient certainement de la mère à travers la barrière placentaire.

L'interprétation d'une étude comparative des lipides sanguins de la mère et du fœtus est très délicate. Il faut en effet considérer la diversité des origines des acides gras du fœtus qui, à partir de l'apport maternel, garde ceux qui lui sont indispensables, choisit le matériel de sa propre synthèse, et ajoute le produit de son métabolisme.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) U. FURUHJELM cité par C. E. RAIHA dans *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 19, 1954, p. 143-151.

(2) W. H. GOLDWATER et D. STETTERN, *J. Biol. Chem.*, 169, 1947, p. 723-738.

(3) P. E. Nielson, *Amer. J. Physiol.*, 135, 1942, p. 670-675.
(4) G. Popjak et M. L. Beekmans, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 99-103.
(5) G. Popjak et M. L. Beekmans, *Biochem. J.*, 46, 1950, p. 547-558.
(6) W. Stoffel, F. Chu et E. H. Ahrens, *Analyt. Chem.*, 31, 1959, p. 307-308.
(7) R. Yamaguchi, Y. Okuda, K. Aneha et M. Nakano, *J. Jap. Obst. Soc.*, 7, 1960, p. 35-43.
(8) Les différentes opérations analytiques effectuées sur chaque sérum représentent de très nombreuses heures de manipulations.

(*Clinique obstétricale de la Maternité Baudelocque,*
125, *boulevard Port-Royal, Paris,* 14e
et *Institut National de la Santé et de la Recherche médicale,*
3, *rue Léon-Bonnat, Paris,* 16e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les principes toxiques d'*Atractylis Gummifera *L.* Note (*) de M. **Édouard Stanislas** et Mme **Paulette Vignais**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un nouveau composé toxique a été isolé du chardon *Atractylis Gummifera* L., et a été dénommé gummiferine.

La gummiferine est, de même que l'atractylate de potassium extrait de la même plante, un inhibiteur de la phosphorylation oxydative et de la contraction mitochondriale induite par l'ATP.

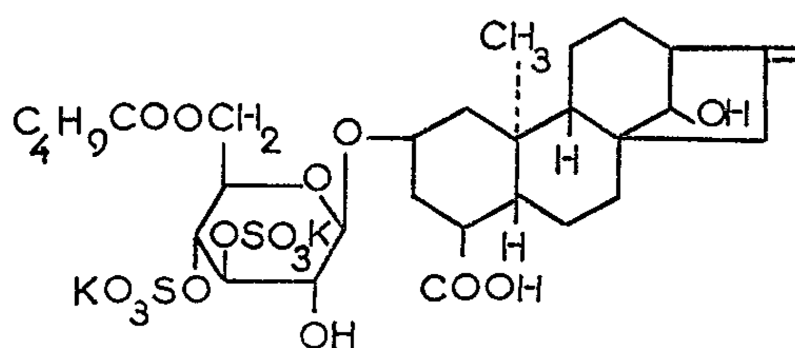
Alors que l'inhibition de la respiration causée par l'atractylate est déplacée compétitivement par l'ADP, l'inhibition de la respiration causée par la gummiferine n'est pas relâchée par l'ADP. Par contre, le 2.4-dinitrophénol relâche l'inhibition de la respiration causée par la gummiferine et l'atractylate de potassium.

La gummiferine qui agit à plus faibles concentrations (poids/volume) que l'atractylate de potassium pourrait être le principal agent responsable des empoisonnements par le chardon *Atractylis Gummifera*.

Le chardon à glu *Atractylis Gummifera* L. est très connu en Afrique du Nord et dans le bassin Méditerranéen pour ses propriétés toxiques. Il cause chaque année des intoxications très graves et souvent mortelles.

Dès 1867, Lefranc [1] a isolé des parties souterraines de la plante un glucoside qui cristallise sous forme de sel de potassium. Il en a déterminé la composition élémentaire et, comme la molécule renferme trois fonctions acide, Lefranc l'a dénommé : *Acide atractylique.* Le même composé a été également appelé, par la suite : *Atractyline*, puis *Atractyloside.* Comme l'a fait remarquer Wunschendorff en 1931 [2], il devrait être appelé *Atractylosidate de potassium.*

Les premières études de la structure chimique ont été faites par Lefranc. Par hydrolyse, une molécule d'atractylate de potassium libère une molécule de D-glucose, une molécule d'acide isovalérianique, deux molécules de sulfate monopotassique. La structure de la génine restante vient d'être complètement élucidée par Ajello et coll. [3]. Bien que la place de l'hydroxyle en position 2 ne soit pas tout à fait certaine, la formule la plus probable de l'atractylate de potassium serait la suivante :



Atractylate de K.

C'est à l'atractylate de potassium que Lefranc attribua la haute toxicité de la plante.

Sur le plan biochimique, l'atractylate de potassium est un inhibiteur de l'oxydation phosphorylante [(4), (5)] et du transfert des nucléotides dans les mitochondries (6).

Au cours de l'extraction et de la purification de l'atractylate de potassium à partir des parties souterraines d'*Atractylis Gummifera* L., il nous a été possible d'isoler un autre composé également très toxique et qui, bien qu'ayant des propriétés inhibitrices présentant certaines analogies avec celles de l'atractylate, peut en être distingué. Par commodité, nous avons appelé *Gummiferine* ce nouveau composé toxique.

Les deux composés, Gummiferine et Atractylate de potassium, peuvent être séparés l'un de l'autre, par électrophorèse (*fig.* 1 A), par chromato-

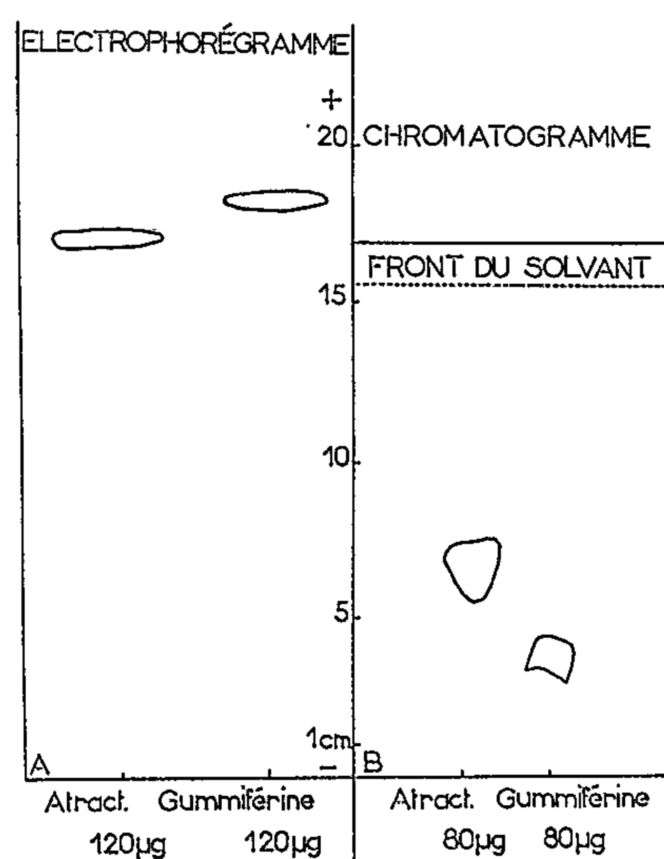


Fig. 1.

A. Électrophorèse : Papier Whatmann 3 MM. Tampon pH 6,7 : pyridine-acide acétique-eau (100 : 8 : q. s. p. 2 500) (v/v). Durée : 2 h en chambre froide; 13 V/cm.

B. Chromatographie en couche mince : Silica Gel G (Merck) rendu basique par Na_2CO_3 0,01 M. Phase : chloroforme-méthanol-acide acétique-eau (55 : 25 : 8 : 4) (v/v).

Dans les deux techniques les taches sont révélées par pulvérisation d'une solution à 0,5 % de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde dans l'éthanol à 95° additionné de 1 % (v/v) d'acide sulfurique concentré (7).

graphie sur couche mince d'acide silicique (*fig.* 1 B) et par partage entre l'eau et les solvants organiques : En milieu légèrement acide, l'acide atractylique est extractible par le butanol et la gummiferine reste en solution dans l'eau. Les deux composés peuvent également être séparés par chromatographie sur colonne d'alumine.

Les effets inhibiteurs de la gummiferine sur l'oxydation phosphorylante ressemblent à ceux causés par l'oligomycine [(8), (9)].

Comme l'atractylate [(4), (5)] et l'oligomycine [(8), (9)], la gummiferine inhibe l'ATPase stimulée par le 2.4-dinitrophénol et ne découple pas l'oxydation phosphorylante : la respiration et la phosphorylation couplée sont inhibées au même degré. De plus, l'inhibition de la respiration causée par de faibles concentrations de gummiferine est relâchée par le 2.4-dinitrophénol (*fig.* 2).

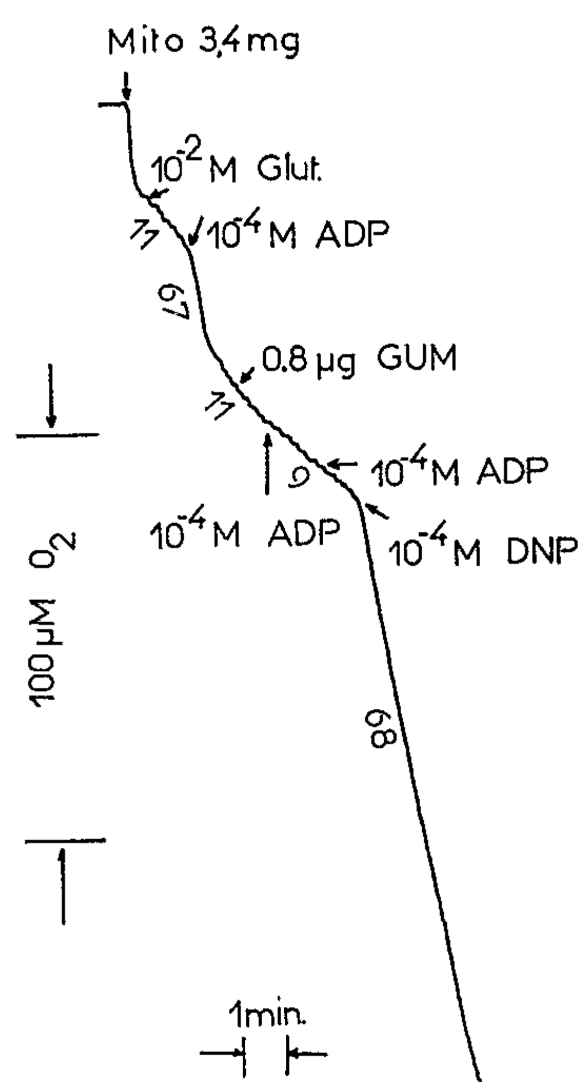


Fig. 2. — Enregistrement polarographique montrant qu'après addition de 2.4-dinitrophénol, la respiration des mitochondries de foie de rat n'est plus inhibée par la gummiferine.

Les mitochondries de foie de rat sont isolées dans du saccharose 0,25 M selon la méthode de Hogeboom (10). Milieu d'incubation : KCl 0,080 M, $MgCl_2$, 0,006 M, tampon phosphate (KNa) 0,015 M, pH 7,3. Volume final : 1,9 ml. Temps : 25 mn. Les autres additions sont indiquées sur la figure. Les nombres traduisent la vitesse d'oxydation exprimée en diminution de concentration en O_2 du milieu par minute : Ex. 68 μM/mn.

En prenant comme base la concentration (poids/volume) nécessaire pour inhiber de moitié la respiration, la gummiferine est environ 10 fois plus active que l'atractylate de potassium.

Comme l'oligomycine et à la différence de l'atractylate, l'inhibition de la respiration causée par la gummiferine n'est pas réversée par des quantités croissantes d'ADP.

En outre, comme l'oligomycine (11) et l'atractylate (4), la gummiferine inhibe la contraction mitochondriale induite par l'ATP (tableau I).

TABLEAU I.

Effets inhibiteurs de la gummiferine et de l'atractylate de potassium sur la contraction mitochondriale induite par l'ATP.

Agent de gonflement.		Augmentation de l'absorbance 15 mn après l'addition d'ATP ($\times 10^3$).	Inhibition (%).
Phosphate 10^{-3} M.	Contrôle	230	–
	+ Atract. K	135	41
	+ Gummiferine	55	76
Ca^{++} 10^{-4} M.	Contrôle	170	–
	+ Atract. K	80	53
	+ Gummiferine	55	68
Thyroxine 10^{-5} M.	Contrôle	140	–
	+ Atract. K	70	50
	+ Gummiferine	60	57

Les mitochondries de foie de rat sont isolées dans du saccharose 0,25 M selon la méthode de Hogeboom ([10]), 0,050 ml de la suspension dans du saccharose 0,25 M (contenant 0,45 mg de protéines) sont ajoutés au milieu d'incubation renfermant, dans un volume total final de 3 ml : KCl 0,125 M, Tampon, Tris 0,02 M, pH 7,8, et l'agent de gonflement indiqué dans le tableau. Les inhibiteurs sont ajoutés au milieu d'incubation avant les mitochondries, l'atractylate à une concentration finale de 20 µg/ml, et la gummiferine à la concentration finale de 2 µg/ml. Le gonflement des mitochondries est suivi par mesure de l'absorbance de la suspension à 520 mµ. Le temps de gonflement est de 20 mn, les inhibiteurs utilisés n'accélérant pas la vitesse de gonflement, la densité optique est pratiquement la même pour les différents échantillons et a environ diminué de moitié après 20 mn. Après ce laps de temps de 20 mn la contraction des mitochondries est induite par l'addition d'ATP (conc. finale 5 mM) + sérum albumine (conc. finale 2 mg/ml) + $MgCl_2$ (conc. finale 3 mM).

Température d'incubation : 23°.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) E. LEFRANC, *Comptes rendus*, 67, 1868, p. 954.
([2]) M. H. WUNSCHENDORFF et P. BRAUDEL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 13, 1931, p. 758.
([3]) T. AJELLO, F. PIOZZI, A. QUILICO et V. SPRIO, *Gazz. Chim. Ital.*, 93, 1963, p. 867.
([4]) P. V. VIGNAIS, P. M. VIGNAIS et E. STANISLAS, *Biochim. Biophys. Acta*, 60, 1962, p. 284.
([5]) A. BRUNI, A. R. CONTESSA et S. LUCIANI, *Biochim. Biophys. Acta*, 60, 1962, p. 301.
([6]) A. BRUNI, S. LUCIANI et A. R. CONTESSA, *Nature*, 201, 1964, p. 1219.
([7]) E. STANISLAS, A. VIALA et P. TOURTE, *Toulouse Pharmaceutique*, 7, 1960, p. 1.
([8]) H. A. LARDY, D. JOHNSON et W. C. MC MURRAY, *Arch. Biochem. Biophys.*, 78, 1958, p. 587.
([9]) F. HUIJING et E. C. SLATER, *J. Biochem.*, 49, 1961, p. 493.
([10]) G. H. HOGEBOOM, *in* S. P. COLOWICK et N. O. KAPLAN, *Methods in Enzymology*, 1, Academic Press Inc., New-York, 1955, p. 16.
([11]) D. NEUBERT et A. L. LEHNINGER, *Biochim. Biophys. Acta*, 62, 1962, p. 556.

(*Laboratoire de Pharmacie galénique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse, Haute-Garonne, Laboratoire de Biochimie, Centre d'Études Nucléaire et Faculté de Médecine, Grenoble, Isère.*)

PHARMACOLOGIE. — *Action de deux antidépresseurs, l'imipramine et la desméthylimipramine, sur les centres vasomoteurs hypothalamiques et bulbaires.* Note (*) de MM. **Juan Esplugues**, **Henri Schmitt** et Mme **Hélène Schmitt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez le Chat, l'imipramine et la desméthylimipramine accroissent à faibles doses (0,100 mg/kg) les hypertensions provoquées par l'excitation du bout périphérique du nerf splanchnique. En dépit de cette sensibilisation du système sympathique périphérique, les deux substances réduisent les hausses tensionnelles provoquées par l'excitation des aires pressives de l'hypothalamus postérieur et du bulbe. Ces observations apportent des arguments supplémentaires à l'hypothèse d'un contrôle des structures vasomotrices centrales par les catécholamines.

Les recherches récentes ont montré que l'imipramine et la desméthylimipramine sont douées de propriétés très voisines de celles de la cocaïne sur le système nerveux autonome. En effet, ces deux substances accroissent les actions de la noradrénaline [(1), (3)], inhibent celles des amines sympathomimétiques indirectes (1), sans perturber l'excitabilité du nerf splanchnique (2). De plus, elles inhibent les mécanismes de concentration des catécholamines dans les dépôts [(4), (5)].

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'imipramine et la desméthylimipramine étaient également douées d'une autre propriété de la cocaïne : celle d'inhiber les centres vasomoteurs hypothalamiques et bulbaires (6).

Techniques. — Dans ce but, nous avons effectué une série d'expériences sur 14 chats anesthésiés par voie intraveineuse à l'aide du mélange chloralose (0,05 g/kg) et uréthane (0,250 g/kg). On enregistre la pression artérielle à l'artère carotide avec un manomètre photoélectrique Schwarzer. On fixe la tête de l'animal dans un appareil stéréotaxique (La Précision cinématographique française). A travers un trou de trépan perforé dans la boîte crânienne, on introduit une électrode en acier inoxydable de 0,3 mm de diamètre, vernie sur toute sa longueur sauf à la pointe sur 0,5 mm. On place cette électrode dans les structures hypothalamiques postérieures (coordonnées : $L = +10$, $l = 2$, $h = -6$).

Après avoir incisé les muscles du cou au niveau de leurs insertions occipales et les avoir réclinés, on incise la membrane occipito-allantoïdienne; on enlève à la pince gouge une très petite partie de l'occipal et l'on récline légèrement le cervelet. Une électrode est placée sur le plancher du IVe ventricule en un point fournissant une hypertension. Une seconde électrode indifférente et servant d'anode est fixée aux muscles temporaux.

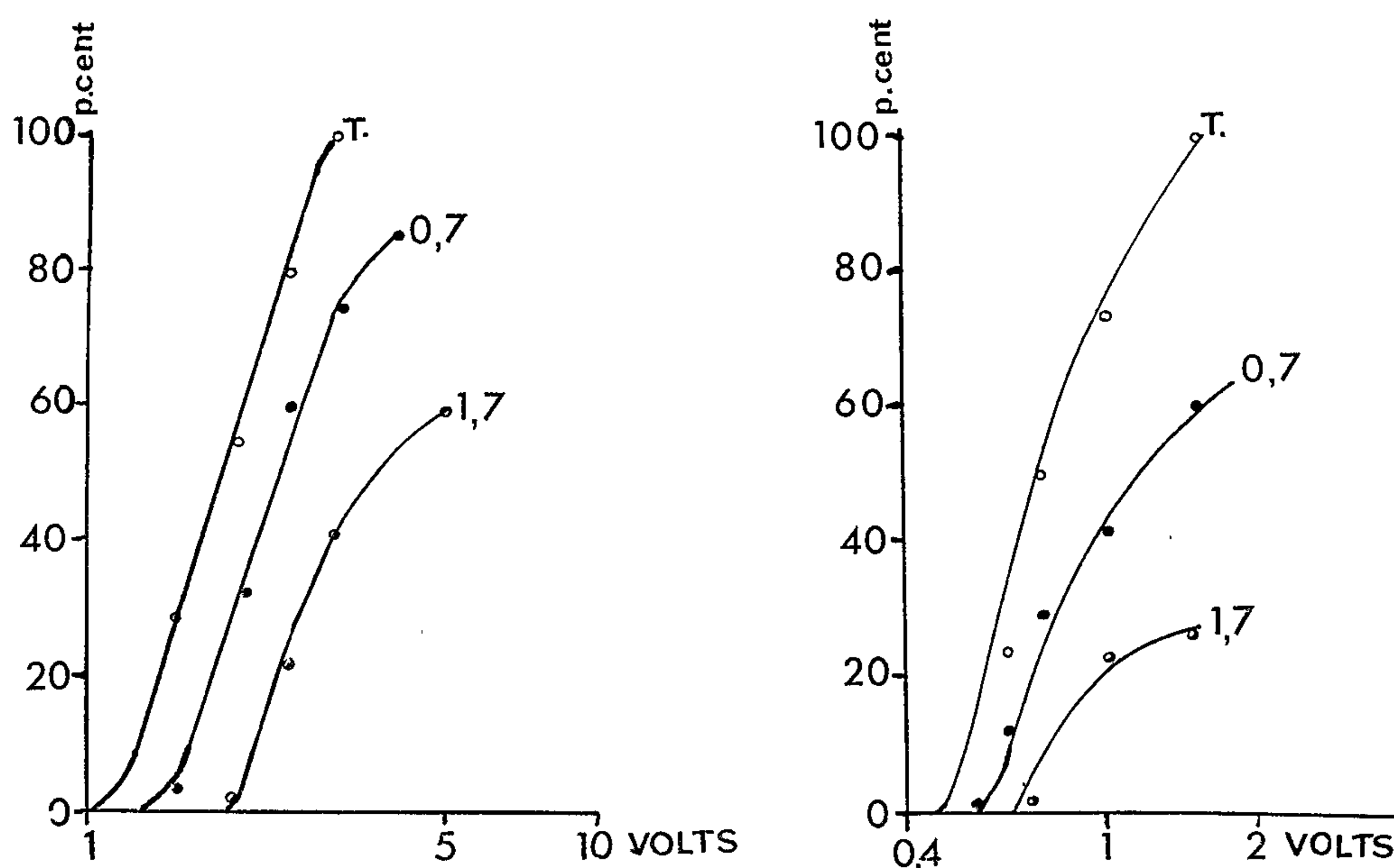
Afin d'éprouver l'excitabilité du système sympathique périphérique, on isole le nerf splanchnique à travers une incision rétropéritonéale, on le coupe et on le fixe sur une électrode bipolaire.

Les excitations centrales sont effectuées à l'aide d'ondes rectangulaires délivrées par un neurostimulateur Racia S. G. L. 60. Les voltages utilisés

varient de 0,5 à 8 V, les fréquences de 5 à 100 c/s, la largeur de l'impulsion est de 2 ms. Le nerf splanchnique est stimulé par des voltages de 4 à 10 V, de 10 à 100 c/s.

Les stimulations des structures centrales et du nerf splanchnique sont effectuées successivement à des intervalles de 5 mn.

En fin d'expérimentation, on perfuse par l'artère carotide une solution de formol à 10 %, on prélève le cerveau et l'on vérifie la place des électrodes histologiquement.



Action de l'imipramine sur les structures vasomotrices centrales.
Ordonnées : Hypertensions en pour-cent du stimulus maximal.
Abscisses : Intensité du stimulus.
A droite : Excitation de l'hypothalamus postérieur.
A gauche : Excitation du bulbe.
○—○ T, Courbes témoins;
●—● 0,7 : Après 0,7 mg/kg d'imipramine;
◒—◒ 1,7 : Après 1,7 mg/kg.

Résultats. — L'imipramine et la desméthylimipramine à doses faibles (0,100 à 0,500 mg/kg) provoquent une légère hausse de la pression artérielle atteignant 10 à 15 mm de mercure. A doses plus élevées (0,5 à 2 mg/kg), elles abaissent la pression artérielle; la valeur et la durée de l'hypotension s'accroissent avec la dose.

De plus, l'imipramine et la desméthylimipramine augmentent et prolongent, même aux doses les plus faibles, l'hypertension provoquée par la stimulation du bout périphérique du nerf splanchnique. Cette potentialisation est surtout marquée aux faibles intensités et fréquences d'excitation. Ainsi, dans neuf expériences, nous avons observé, après l'injection de 0,100 mg/kg d'imipramine une potentialisation de 100 ± 22 % des effets

des excitations du nerf splanchnique, excitations provoquant au début de l'expérience des hausses tensionnelles de 27 ± 3 mm de mercure. La sensibilisation ne s'accroît pas avec des doses plus élevées.

La hausse tensionnelle observée avec les faibles doses d'imipramine et la sensibilisation du système sympathique rendent difficile la démonstration d'une action inhibitrice centrale. Afin de pallier à cette difficulté, nous avons déterminé au début de l'expérience le stimulus central produisant l'hypertension maximale; nous avons injecté des doses croissantes d'imipramine et de desméthylimipramine, nous avons tracé la courbe liant l'effet presseur en fonction du logarithme de la dose et déterminé la dose réduisant de 50 % l'effet maximal (dose efficace : 50).

Nous avons ainsi déterminé que l'hypertension maximale provoquée par l'excitation de l'hypothalamus postérieur dans nos 14 expériences fut de $68 \pm 5{,}4$ mm de mercure et la dose efficace 50 d'imipramine de $1{,}1 \pm 0{,}25$ mg/kg (11 expériences) et celle de desméthylimipramine de $0{,}6 \pm 0{,}4$ mg/kg (3 expériences).

La stimulation maximale des structures bulbaires fut de 68 ± 8 mm de mercure. Cette valeur représente l'hypertension maximale susceptible d'être provoquée sans diffusion du courant vers le centre cardio-modérateur. La dose efficace 50 d'imipramine fut de $1{,}2 \pm 0{,}3$ mg/kg (11 expériences) et celle de desméthylimipramine de $0{,}4 \pm 0{,}3$ mg/kg (3 expériences).

La figure montre en outre le déplacement vers la droite des courbes liant l'hypertension à l'intensité de la stimulation.

Ainsi, il n'a pas été possible de mettre en évidence une différence significative de la sensibilité des structures hypothalamiques et bulbaires aux effets des deux substances étudiées; suivant le cas, les structures bulbaires ou hypothalamiques sont plus sensibles.

En conclusion, nos expériences démontrent clairement une diminution des réponses des structures vasomotrices centrales par l'imipramine et la desméthylimipramine, en dépit de la sensibilisation du système sympathique périphérique. Ce caractère rapproche ainsi ces deux substances de la cocaïne. Ces faits apportent un argument supplémentaire à notre hypothèse d'un contrôle des centres vasomoteurs par les catécholamines.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. OSBORNE et E. B. SIGG, *Arch. int. Pharmacol.*, 129, 1960, p. 273-289.
(2) E. B. SIGG, M. OSBORNE et B. KOROL, *J. Pharmacol.*, 141, 1963, p. 237-243.
(3) W. HAEFELY, A. HÜRLIMANN et H. THOENEN, *Helv. Physiol. Acta*, 22, 1964, p. 15-33.
(4) H. J. DENGLER, H. E. SPIEGEL et E. O. TITUS, *Nature*, 191, 1961, p. 816-817.
(5) H. THOENEN, A. HÜRLIMANN et W. HAEFELY, *J. Pharmacol.*, 144, 1964, p. 405-413.
(6) H. SCHMITT et Mme H. SCHMITT, *Arch. int. Pharmacol.*, 150, 1964, p. 322-337.

(Laboratoire de Thérapeutique de la Faculté de Médecine de Paris.)

VIROLOGIE. — *Propagation du virus héréditaire de la Drosophile, σ, au niveau de disques imaginaux transplantés.* Note (*) de Mme **Jacqueline Bernard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La transplantation dans des Drosophiles adultes de disques imaginaux larvaires réalise une véritable culture de tissus *in vivo*. Il a été montré que le virus σ est propagé dans une telle culture, même dans le cas où le génotype de l'hôte est impropre à la multiplication virale.

1. *Introduction.* — Il est connu depuis longtemps que le virus responsable de la sensibilité au CO_2, σ, est propagé héréditairement par son hôte, la Drosophile. L'analyse de cette situation a permis de reconnaître l'existence de deux états, stabilisé et non stabilisé [1].

On peut se demander si cette propagation s'observe également au niveau d'un tissu isolé, en prolifération, et si éventuellement les deux états reconnus au niveau mouche se retrouvent à ce niveau.

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons utilisé la technique d'implantation de disques imaginaux dans des imagos, mise au point par Hadorn [2].

Cette technique consiste à prélever les disques sur des larves qui ont déjà subi la deuxième mue, mais n'ont pas encore quitté le milieu nutritif. Les disques sont coupés en deux fragments, qui sont implantés, à l'aide d'une microaiguille de verre, dans la cavité abdominale d'une femelle adulte, âgée de 4 jours au moins, délai nécessaire pour une bonne reprise des implants (Bellido, Communication personnelle). Le fragment ainsi transplanté prolifère. Il peut être récupéré par dissection ultérieure de l'hôte. L'implant est alors de nouveau fragmenté, et les morceaux réimplantés dans les mêmes conditions dans de nouveaux hôtes. On obtient ainsi de véritables cultures de tissus *in vivo*, dans lesquelles les cellules d'origine sont rapidement dispersées par la multiplication cellulaire.

La présence de virus propagé au niveau d'un implant peut être mise en évidence par l'aptitude à infecter, donc à rendre sensible au CO_2, un hôte standard.

La preuve que la propagation du virus s'opère bien au niveau des cellules de l'implant ne peut être administrée que si l'on élimine toute possibilité de réinfection éventuelle par l'hôte. Ceci n'est pas réalisé dans un hôte standard. Mais nous pouvons tirer avantage de l'existence, chez les Drosophiles de la souche *Paris*, du gène réfractaire qui, à l'état homozygote, interdit la multiplication des virus P^- [3].

2. *Matériel et protocole expérimental.* — Nous avons choisi de transplanter des fragments de disques d'aile et d'œil.

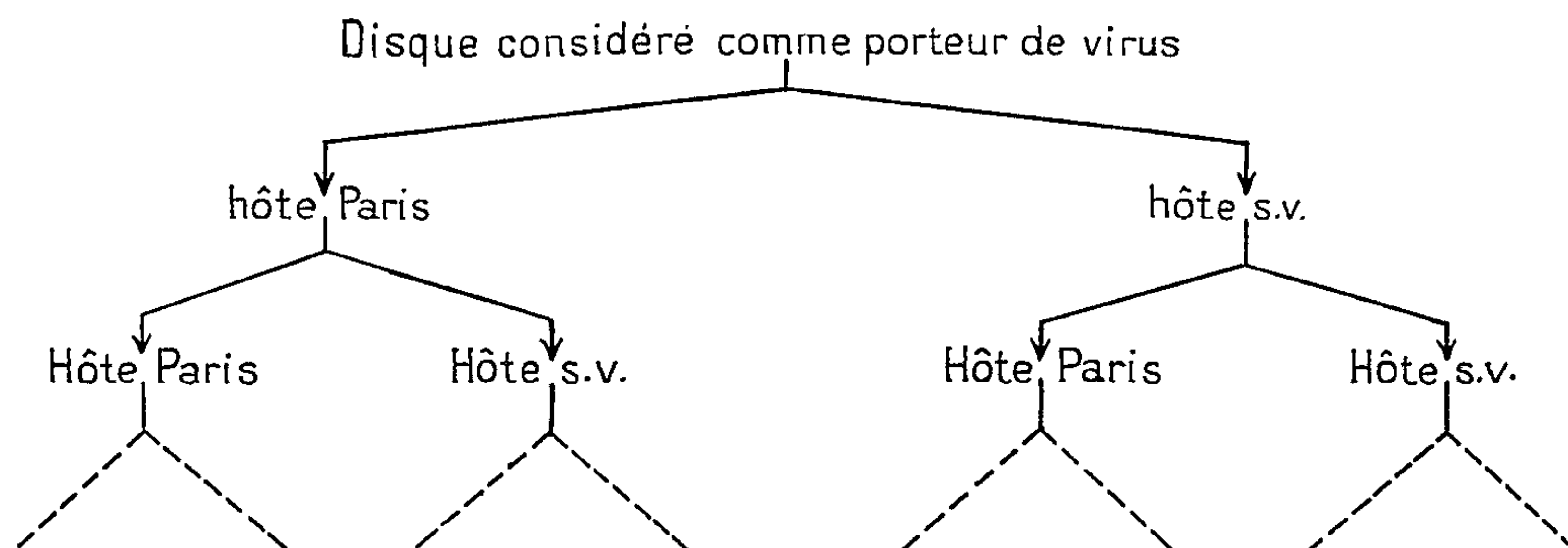
Dans la souche stabilisée de Drosophiles qui a été utilisée, tant comme donneur de disques virosés que comme hôte de disques sans virus (s. v.), les larves sont pauvres en virus extractible. Le virus propagé est P^-; il reste donc très probablement localisé dans l'implant, lorsque l'hôte est homozygote pour le gène *re*.

Les mouches s. v. sont des hétérozygotes sépia/ébony, couramment utilisées au laboratoire.

Deux séries d'expériences ont été réalisées :

— dans la première série, les implants provenaient de larves stabilisées et étaient donc dès l'origine porteurs de virus;

— dans la seconde série, les implants étaient prélevés sur des larves s. v. et transplantés dans des hôtes stabilisés. Ils n'avaient donc pu acquérir le virus qu'à la suite d'un séjour dans un hôte virosé.



Un certain nombre de combinaisons ont été étudiées :

— hôtes successifs s. v.;

— hôtes successifs *Paris*, avec détection du virus chez un hôte standard parallèle;

— hôtes s. v. et *Paris* alternés.

Les combinaisons sont schématisées sur la figure.

3. *Résultats*. — *a*. Le résultat qualitatif essentiel est que, dans tous les cas (plusieurs dizaines d'expériences au total), la persistance du virus a été démontrée. Celui-ci s'est maintenu au cours des passages à travers trois hôtes réfractaires successifs. Durant cette période, la croissance de l'implant aurait accrû son volume d'un facteur 8 si une fragmentation n'avait pas été pratiquée à chacun des transferts.

Un disque imaginal est donc un porteur persistant de virus, qu'il soit infecté d'origine, soit qu'il se soit infecté par contagion à l'intérieur d'un hôte virosé.

b. Si qualitativement, les disques des diverses origines paraissent se comporter de façon semblable, quelques indications ont été recueillies sur l'existence de différences lorsqu'on s'intéresse aux temps d'incubation. Ces phénomènes sont actuellement soumis à une analyse expérimentale soigneuse, dont les résultats feront l'objet de publications ultérieures.

c. Un résultat accessoire est que le passage de l'hôte dans du CO_2 ne tue pas l'implant. La sensibilité au CO_2 n'existe donc pas au niveau des cellules d'un disque; il est probable que la paralysie de la mouche, résulte de l'atteinte des seuls neurones moteurs ([4]).

4. *Conclusion*. — Pour la première fois, nous avons démontré que σ est propagé au niveau d'une masse cellulaire, plus ou moins homogène, en prolifération. Cette situation présente des analogies avec celle qu'on observe dans le cas du virus de Rous ([5]) ou du virus SV_{40} ([6]).

Cette découverte ouvre de grandes possibilités pour la poursuite de l'analyse des relations hôte-virus au niveau cellulaire. Elles seront exploitées sans retard.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) Ph. L'Héritier, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, p. 511.
([2]) E. Hadorn, *Developmental Biology*, 7, 1963, p. 617.
([3]) A. Ohanessian-Guillemain, *Ann. Génét.*, 5, 1963, p. 1.
([4]) Ph. L'Héritier, *Heredity*, 2, 1948, p. 325.
([5]) H. Rubin, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 459.
([6]) A. B. Sabin et M. A. Koch, *P. N. A. S.*, 50, 1963, p. 407.

(*Laboratoire de Génétique des Virus, C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

IMMUNOLOGIE. — *Anticorps antifoie et immunoglobulines sériques chez les souris classiques et axéniques; étude comparative après nécrose hépatique aiguë provoquée par le tétrachlorure de carbone* (CCl_4). Note (*) de MM. **Barry G. Arnason, Jean-Claude Salomon** et **Pierre Grabar**, présentée par M. Robert Courrier.

Les souris axéniques ont des titres bas de IgG et de IgA alors que les titres de IgM sériques sont normaux. La nécrose hépatique induite par CCl_4 est suivie par la production d'anticorps antifoie hémagglutinants à la fois chez les animaux classiques et axéniques. La moitié environ des souris de ces deux groupes ont spontanément des titres faibles des anticorps qui réagissent avec le foie de souris.

La signification des anticorps antifoie présents chez l'animal normal est discutée. Il peut s'agir : *a.* de la trace d'une lésion hépatique ancienne ([1]); *b.* d'une réponse à un stimulus antigénique alimentaire ou issu de la flore commensale telle l'hétéroagglutinine anti-B humaine qui apparaît chez le Poulet axénique après contamination monospécifique avec *Escherichia Coli* ([2]); *c.* il peut s'agir enfin, comme l'a proposé l'un de nous [([3]), ([4])] de globulines-transporteurs provenant des éléments cellulaires dégradés, libérées normalement dans la circulation.

Weir a observé des titres élevés d'anticorps antifoie autologues ou homologues, fixant le complément, de nature macroglobulinique, quelques jours après le début d'une nécrose hépatique toxique massive au CCl_4 chez le Rat ([1]) alors que des titres bas ou modérés existent avant toute nécrose chez ces animaux.

Le Lapin après sevrage possède de tels anticorps antifoie circulants ([5]); ces anticorps ont une réactivité croisée avec d'autres organes notamment le rein; ils précipitent avec les immunoglobulines et ont une thermolabilité caractéristique des macroglobulines [([5]) à ([8])].

L'étude sérologique des anticorps naturels et induits par une nécrose hépatique a été entreprise comparativement chez des souris classiques et axéniques (*germ-free*). Les premiers résultats de ce travail sont rapportés ici; une étude plus détaillée sera publiée ultérieurement.

Matériel et techniques. — Des souris Swiss « random-bred » de la souche *Notre-Dame* classiques et axéniques furent utilisées.

Le CCl_4 dissout dans une huile minérale légère non antigénique ([9]), le Bayol F, était injecté en une fois, par voie intrapéritonéale à la dose de 0,3 ml d'une solution à 10 %. Les animaux témoins recevaient la même quantité de Bayol F pure. Les produits injectés avaient été stérilisés à l'autoclave à 121°C pendant 45 mn. Les souris étaient agées de 8 à 10 semaines au moment de l'injection.

L'électrophorèse a été pratiquée suivant la technique habituelle [10]. La préparation du sérum de lapin antisouris a été décrite par ailleurs [11]. *Une estimation semi-quantitative des immunoglobulines* IgM(β_2M, γ_1M) [12] et IgA(β_{3-II}, γ_{1A}) [13] a été faite par la méthode d'Ouchterlony à l'aide des antisérums spécifiques [11]. Des dilutions croissantes des sérums de souris à examiner étaient placées dans des réservoirs disposés autour d'un réservoir central contenant l'antisérum spécifique. La dilution finale marquée par une ligne de précipitation était retenue pour le calcul du titre. Pour les réactions d'hémagglutination passive, l'antigène hépatique préparé par lyophylisation du foie de souris [14], a été fixé sur des hématies de mouton tannées [15] à raison de 3 mg d'antigène sec par millilitre d'une suspension à 2,5 % d'hématies.

Résultats. — Les γ-globulines ne peuvent pas être identifiées ni par électrophorèse ni par analyse immuno-électrophorétique (A.I-E) simple dans le sérum de souris axéniques (tableau I), ceci concorde avec les investigations d'autres auteurs [[16], [17], [18]]. Il s'agit en fait d'une mesure de IgG (7S-γ-globuline, γ_2) puisque les autres immunoglobulines de souris migrent avec les β-globulines. Aucune modification des β-globulines ou de quelque autre fraction sérique n'a été observée.

TABLEAU I.

Protéines sériques par électrophorèse chez les souris classiques et axéniques.

	Pourcentage moyen de protéines totales.				
Groupes.	Albumine.	α_1.	α_2.	β.	γ.
6 classiques	48,3	15	11	19,4	4,3
7 axéniques	48,9	17	8,7	22	–

— Par A.I-E une faible quantité de IgG a toujours été retrouvée [18] mais cette ligne était brève et diffuse aussi ne peut-on éliminer formellement la possibilité qu'il s'agisse de IgA. Une ligne de IgA certaine n'a jamais été identifiée dans les sérums provenant d'animaux axéniques alors que la ligne de IgM est normale.

— Une estimation semi quantitative des IgA et des IgM (tableau II) fait apparaître que les souris axéniques ont un taux de IgA équivalent au 1/5 de celui des souris classiques alors que les taux de IgM sont identiques pour les deux groupes d'animaux.

Les taux d'immunoglobulines IgA et IgM sont légèrement plus élevés chez les animaux des groupes classiques et axéniques après nécrose hépatique au CCl_4. Ces différences sont faibles et leur valeur significative incertaine.

Les anticorps antifoie révélés par hémagglutination passive (tableau III) sont présents à des titres élevés dans tous les groupes de souris trois semaines après l'injection de CCl_4.

Dans une expérimentation séparée, des souris ont été saignées deux semaines après le traitement nécrosant. Les résultats obtenus ne diffèrent en rien de ceux détaillés dans les tableaux II et III.

TABLEAU II.

Estimation semi-quantitative des immunoglobulines des souris axéniques et classiques.

	Groupe.	Traitement.	Titre (*). 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Moyenne.	Valeur significative.
IgA.	11 classiques...	Bayol	0	0	0	0	6	4	1	5,6	$p < 0,001$
	20 axéniques..	»	0	4	8	6	2	0	0	3,3	
	13 classiques...	CCl_4 (**)	0	0	0	0	4	6	3	5,9	
	20 axéniques...	»	0	3	6	8	2	0	1	3,6	
IgM.	13 classiques...	Bayol	3	10	0	0	0	0	0	1,8	Non significatif
	11 axéniques...	»	6	2	3	0	0	0	0	1,8	
	6 classiques...	CCl_4 (**)	0	6	0	0	0	0	0	2,2	
	8 axéniques...	»	1	6	1	0	0	0	0	2,0	

(*) Dilution finale du sérum montrant une précipitation avec l'antisérum spécifique.
(**) CCl_4 dans du Bayol F.

TABLEAU III.

Effets de la nécrose hépatique au CCl_4 sur les titres d'anticorps hémagglutinants antifoie.

Groupe.	Traitement.	Titres (*). <10.	10.	20.	40.	80.	160.	320.	640.
12 classiques...........	Bayol F	8	1	2	0	1	0	0	0
11 axéniques...........	»	4	3	3	1	0	0	0	0
6 classiques...........	CCl_4	0	1	0	1	1	2	1	0
8 axéniques...........	»	0	0	0	1	1	3	1	2

(*) Inverse de la dilution du sérum.

La démonstration d'anticorps antifoie présents naturellement dans le sérum de souris axénique permet de dire qu'il ne s'agit probablement pas de traces immunologiques d'une infection passée puisque jusqu'alors aucune preuve d'infection bactérienne ou parasitaire n'a été apportée dans le groupe d'animaux axéniques; cependant la présence de particules virales d'un type morphologique identique à celui des agents des leucémies murines a été récemment rapportée par l'étude au microscope électronique du thymus de quelques unes de ces souris ([19]).

Les souris axéniques sont, comme les souris classiques, capables de faire des anticorps antifoie à des titres élevés après lésion nécrosante hépatique stérile.

La faiblesse des titres d'immunoglobulines observés chez les souris axéniques (à l'exception toutefois de IgM) peut être en rapport avec l'absence de contact avec des antigènes extrinsèques. Cependant tous les

animaux axéniques ont des immunoglobulines. Ces taux très bas ont été rapportés à des anticorps dirigés contre des antigènes, bactéries ou non, contenus dans l'alimentation ou la litière, non détruits ou même révélés par la stérilisation. On ne peut cependant retenir cette hypothèse car l'usage d'un régime hydrosoluble et filtrable présumé non antigénique ([20]) ne modifie nullement la répartition des immunoglobulines chez les animaux axéniques.

On a proposé qu'il pouvait s'agir d'anticorps naturels non spécifiques. Nous suggérons que ces anticorps sont à la fois naturels et spécifiquement dirigés contre les constituants des tissus normaux, ceci réalisant un des mécanismes naturels du transport des produits de la dégradation cellulaire spontanée ou induite.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) D. M. Weir, *Immunology*, 6, 1963, p. 581.
([2]) G. F. Springer, R. E. Horton et M. Forbes, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 78, 1959, p. 272.
([3]) P. Grabar, *Les globulines du sérum sanguin*, Desoer, Liège et Masson, Paris, 1947.
([4]) P. Grabar, *Protides of the Biological Fluids*, Elsevier, 11, 1963, p. 1.
([5]) J. G. Kidd et W. F. Friedewald, *J. Exper. Med.*, 76, 1942, p. 543.
([6]) F. S. Jones, *J, Exper. Med.*, 46, 1927, p. 291.
([7]) J. G. Kidd et W. F. Friedewald, *J. Exper. Med.*, 76, 1942, p. 557.
([8]) G. A. Asherson et D. C. Dumonde, *Br. J. Exper. Pathol.*, 43, 1962, p. 12.
([9]) S. Raffel, *Amer. Rev. Tuberc.*, 74, 1956, p. 60.
([10]) P. Grabar et P. Burtin, *L'analyse immunoélectrophorétique*, Masson, Paris, 1960.
([11]) B. G. Arnason, Ch. de Vaux St Cyr et J. B. Schaffner, *J. Immunol.* (sous presse).
([12]) J. L. Fahey, J. Wunderlich et R. Mischell, *J. Exper. Med.*, 120, 1964, p. 223.
([13]) R. Rask-Nielsen, J. F. Heremans, H. E. Christensen et R. Djurtoft, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 107, 1961, p. 632.
([14]) M. Stanislawski, J. Uriel et P. Grabar, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1731.
([15]) T. Itoh et C. Southam, *J. Immunol.*, 91, 1963, p. 469.
([16]) B. E. Gustafsson et C. B. Laurell, *J. Exper. Med.*, 110, 1959, p. 675.
([17]) B. S. Wostmann, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 94, 1961, p. 272.
([18]) P. Grabar, J. Courcon et B. S. Wostmann, *J. Immunol.*, 88, 1962, p. 679.
([19]) Et. de Harven, *J. Exper. Med.*, 120, 1964, p. 857.
([20]) B. S. Wostmann, G. B. Olson et J. R. Pleasants, *Nature* (sous presse).

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, C. N. R. S., Villejuif, Seine*
et *Massachusetts General Hospital, Boston* 14, *Mass. U. S. A.*)

IMMUNOLOGIE. — *Effet des anticorps neutralisants, passivement transmis, sur les maladies à virus locales de type différé : le phénomène d'immunisation accélérée.* Note (*) de M. **Francis Roger** et Mme **Annie Roger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les maladies locales de type différé provoquées chez la Souris par le virus de la chorio-méningite lymphocytaire (CML) sont dues à l'acquisition par l'hôte d'une réactivité spécifique. Leur temps de latence est raccourci sous l'influence des anticorps qui entraînent une immunisation accélérée.

Il existe une analogie entre *la tolérance virale*, observée avec le virus de la CML et *la tolérance antigénique* (1) : soumis au stimulus viral ou antigénique *avant* la maturation de leur système immunologique, les animaux ne reconnaissent plus ultérieurement le virus ou l'antigène comme étranger [(10), (11)]; soumis *adultes* à ces mêmes stimulus, ils n'y réagissent pas non plus s'ils sont traités par la cortisone, les rayons X (9) ou l'α-méthoptérine (2), d'où l'hypothèse selon laquelle *la tolérance virale* ne serait qu'un des aspects de *la paralysie spécifique* des immunités (1).

La conservation du virus dans l'organisme chez les animaux tolérants s'accompagne de la suppression des symptômes ordinaires de la maladie [(10), (11)] de sorte que celle-ci a finalement été attribuée à l'acquisition d'une sensibilisation spécifique. Cette « théorie immunologique » du pouvoir pathogène qui attribue à la réaction de l'hôte la responsabilité de la maladie n'a été que tout récemment étayée par la démonstration directe d'une réactivité spécifique.

Il a fallu, en effet surmonter deux obstacles successifs : d'abord obtenir *une maladie locale nette* chez la Souris, ce qui a été possible grâce à l'inoculation sous-cutanée plantaire (Scp) qui provoque un œdème inflammatoire du membre postérieur [(3), (4)] dont le temps de latence est d'autant plus court (5), l'intensité et la durée d'autant plus grandes (6) que la quantité de virus inoculée est plus élevée; ensuite recourir à *la technique des épreuves précoces* (7), c'est-à-dire effectuées avant le 4e jour qui suit la primo-inoculation, toute réaction à l'épreuve étant ultérieurement masquée par la constitution de l'immunité antivirale (celle-ci s'oppose, en effet, à toute réaction nouvelle au virus d'épreuve chez les animaux qui ont déjà réagi).

Les expériences d'inoculation Scp en deux sites distincts, inoculés l'un après l'autre, ont alors montré que le début de la réaction provoquée par la seconde inoculation était accéléré et coïncidait avec le début de la maladie locale primaire. L'apparition de la réaction était donc régie par un mécanisme de sensibilisation dépendant de l'hôte, succédant à la première inoculation, nécessitant un certain délai, mais capable, une fois arrivé à son terme, de « reconnaître » spécifiquement la totalité des

sites infectés avant le 4e jour [7]. Le rôle *préparant* et *déclenchant* appartenait donc à la première inoculation, le rôle *localisant* à toutes les inoculations (primitive ou secondaires) effectuées avant l'apparition de l'immunité antivirale [7]. Par son triple caractère, *acquis, spécifique, généralisé*, le processus de sensibilisation possédait bien les propriétés d'un mécanisme immunologique et impliquait l'entrée en jeu des anticorps.

Mais il restait à démontrer leur intervention par des *expériences de transfert* seules capables d'identifier aussi les anticorps responsables (anticorps circulants ou anticorps cellulaires). Nous nous sommes donc livrés à ces expériences et, dans un premier temps, au transfert des anticorps *sériques* réalisé *avant* l'apparition de la maladie locale chez des souris inoculées par voie Scp, dans l'espoir de provoquer l'apparition des symptômes avant le début habituel de la maladie si les anticorps circulants en étaient vraiment responsables. Nous avons donc inoculé 10^2 particules de la souche WE par voie Scp à des animaux adultes et nous avons introduit à distance les anticorps.

Les anticorps sériques ont, dans tous les cas, été incapables de déclencher la maladie locale et ne sont donc certainement pas les « médiateurs » de la réactivité spécifique (celle-ci doit par conséquent être d'ordre cellulaire). La maladie locale n'a, en effet, jamais été la conséquence du *transfert passif* des anticorps mais celle d'un *processus actif* de sensibilisation qui s'est développé en 5 à 7 jours après l'inoculation virale.

Ce processus actif de sensibilisation spécifiquement acquise peut toutefois être *accéléré* de 1 à 2 jours par les anticorps si le transfert a lieu *avant* le 4e jour qui suit l'inoculation, le temps de latence de la maladie, qui est de 7 jours chez les animaux témoins, est en effet, ramené à 5 jours sous l'influence des anticorps homologues.

Après le 4e jour, le processus de sensibilisation, qui n'arrivera pourtant à son terme que 3 jours plus tard et provoquera alors l'apparition de la maladie, ne peut donc déjà plus être modifié : c'est donc sur la phase *initiale* de la sensibilisation que peuvent agir les anticorps et pas du tout sur le déclenchement terminal de la maladie. Le phénomène observé est donc *une immunisation spécifiquement accélérée.*

Ce phénomène est indépendant de l'origine des anticorps ou de leur lieu d'introduction : il a été obtenu avec des sérums d'homme, de lapin, de cobaye et de souris injectés par voie s. c., Scp ou péritonéale. Il ne dépend que du niveau des anticorps et a pu être utilisé pour des titrages. Il n'atteint son maximum que pour les transferts d'anticorps effectués 1 jour au moins avant l'inoculation virale (temps de diffusion des anticorps jusqu'au site ultérieurement inoculé). L'accélération spécifique de la sensibilisation n'existe enfin qu'après inoculation Scp et non après inoculation i. c. ou i. p. : elle nécessite donc, comme les réactions de neutralisation, l'intervention de récepteurs de virus particuliers [8] qui

sont justement ici les récepteurs capables de détecter les anticorps neutralisants ([8]) : elle pourrait donc être provoquée par eux. L'accélération de la maladie locale serait alors la manifestation spécifique du transfert *en deux points distincts* du virus et des anticorps neutralisants homologues comme la neutralisation est la conséquence du transfert de *mélanges incubés* de virus et d'anticorps.

L'évolution locale de la maladie est analogue à celle des *réactions accélérées* connues depuis von Pirket avec la vaccine, autre maladie à virus locale de type différé; l'évolution de la réaction est, en effet, également raccourcie et son intensité diminuée. La réaction virale accélérée pourrait donc être provoquée par l'introduction locale d'un virus à pouvoir pathogène différé dans un organisme qui a perdu son *immunité antivirale* (inhibitrice) et son *immunité de réaction* (sensibilisatrice) mais qui a conservé les *anticorps neutralisants* provenant d'un contact antérieur avec le virus.

L'accélération de la sensibilisation spécifique (processus immunitaire) en présence des anticorps possède la propriété la plus caractéristique des « réactions de rappel » : l'accélération de la réponse spécifique au stimulus antigénique. Cette accélération peut donc être le fait de la coexistence dans l'organisme, pendant la période initiale d'application du stimulus des *anticorps homologues* et d'*une population cellulaire* sans aucun « souvenir » de l'antigène. C'est là un *fait significatif* que la virologie nous enseigne mais dont l'immunologie devra tenir compte dans les théories sur le mécanisme de la réaction de rappel ou la genèse des anticorps.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) F. M. BURNET et F. FENNER, *The production of antibodies*, 2e éd., Macmillan and Co, Melbourne, 1949.
([2]) V. H. HAAS et S. E. STEWARD, *Virology*, 2, 1956, p. 511.
([3]) F. ROGER et A. ROGER, *Ann. Inst. Pasteur*, 103, 1962, p. 312-313.
([4]) F. ROGER, *Ann. Inst. Pasteur*, 103, 1962, p. 639-656.
([5]) F. ROGER et A. ROGER, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 738-751.
([6]) F. ROGER et A. ROGER, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 878-893.
([7]) F. ROGER et A. ROGER, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, 1964, p. 354-365.
([8]) F. ROGER et A. ROGER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2571.
([9]) W. P. ROWE, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 92, 1956, p. 194-198.
([10]) E. TRAUB, *J. exp. Med.*, 63, 1936, p. 847-862; 68, 1936, p. 229-250 et 69, 1939, p. 801-817.
([11]) E. WHITNEY, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 78, 1951, p. 247-250.

(*Laboratoire de Cyto-Immunologie, Institut Pasteur, Paris.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 19 octobre 1964.)

Note présentée le 12 octobre 1964, de MM. *Pierre-L. Maillet* et *Roger Folliot*, Sur le transport de corpuscules d'allure rickettsienne par un spermatozoïde. Étude au microscope électronique :

Page 2718, planche II, C., 1re ligne, *au lieu de* à gauche, *lire* à droite;

Page 2719, planche III :

A. Pas de rectification.

B. Coupe d'une cellule interne de la paroi du canal déférent. Corpuscules rickettsiens (R), nombreux dans le noyau, mais visibles aussi dans le cytoplasme et distincts alors des mitochondries (M). ($G \times 9100$.)

B'. Détail du lobe du même noyau. Corpuscules rickettsiens (R) intranucléaires entourés de plusieurs membranes. ($G \times 23\,000$.)

Planche IV, 2e ligne, *au lieu de* (Sp), *lire* (SR).

CANCÉROLOGIE. — *Différences dans les modalités d'agrégation en culture de cellules cancéreuses et de cellules témoins, de même origine* (1). Note de MM. **Bernard Pejsachowicz, Bernard Halpern**, Membre de l'Académie, **Henri Febvre** et **Georges Barski.**

Des différences notables ont été observées dans les modalités de l'agrégation en culture de cellules malignes et de cellules témoins, provenant de la même souche d'origine. Les cellules cancéreuses s'agrègent en organoïdes multicellulaires volumineux et cohésifs. Dans les mêmes conditions, les cellules témoins demeurent isolées et dispersées ou ne forment que de minuscules agrégats facilement dissociables.

Lorsque des cellules isolées, obtenues d'organes *embryonnaires* par trypsinisation, sont mises en culture, elles manifestent des tendances à se réassocier et à former des organoïdes plus ou moins volumineux et différenciés. Il a été établi que les forces d'attraction intercellulaires, qui conditionnent ce phénomène, dépendent de la variété des cellules, et plus particulièrement de leur parenté zoologique et de leurs potentialités morphogénétiques (2). La vitesse et l'importance du processus d'agrégation cellulaire sont influencées par de nombreux facteurs, dont le type cellulaire, la composition du milieu, le mode d'agitation mécanique de la culture, la température, etc. [(3), (4)].

Nous avons comparé, à l'aide de ces techniques, les modalités de l'agrégation de cellules cancéreuses et de cellules non malignes *de même origine.*

Les résultats que nous rapportons dans cette Note indiquent qu'il existe, à cet égard, des différences notables qui méritent d'être signalées.

Méthode. — *Souches de cellules.* — Nous avons étudié les modalités d'agrégation de deux souches différentes de cellules :

1° Souche de cellules embryonnaires normales de Rat (souche ER_1) et souche des *mêmes* cellules, rendues malignes par le virus du sarcome de Rous (souche CT_4). Ces deux souches de cellules ont été adaptées en culture depuis plus de deux ans par Rothschild et Febvre (5).

2° Souche de cellules de Souris adaptées en culture par Sanford et coll. (6) depuis une dizaine d'années. Originaire du même explant de tissu sous-cutané d'une souris C_3H, cette souche a donné naissance, au cours des cultures ultérieures, à deux clones : clone N_1 très cancérigène chez la lignée de souris d'origine; clone N_2 dont les cellules sont pratiquement dépourvues de malignité (7).

Le clone cellulaire M_6 (7) résulte de l'hybridation des lignées cellulaires N_1 et N_2 précédemment nommées. Le clone hybride, qui cumule, dans son caryotype, les chromosomes de ces deux lignées, a conservé les potentialités cancéreuses du clone N_1.

Culture. — Toutes les cellules ont été cultivées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dans des boîtes de Pétri contenant le milieu d'Eagle,

enrichi en aminoacides et en vitamines, et additionné de tryptose phosphate (10 %) et de sérum de Cheval décomplémenté (10 %).

Avant la mise en culture, les cellules ont été soumises à un court traitement avec une solution de trypsine (Difco) à 0,05 %, dans le tampon de Moscona [3]. Après une légère centrifugation, les cellules recueillies sont réparties dans des fioles d'Erlenmeyer de 25 ml, contenant 3 ml de milieu de culture. Le pH du milieu de culture a été ajusté à 7,4, en présence d'un mélange d'air et de 5 % de CO_2.

Les fioles, obturées avec des bouchons de caoutchouc, ont été placées sur la plate-forme d'un agitateur spécial [8], muni d'un bain-marie réglé à 37°C et animé d'un mouvement rotatoire compris entre 60 et 70 mouvements/mn.

Résultats. — A. *Taille et forme des agrégats.* — Les résultats ont été très similaires avec les deux souches de cellules.

Cellules témoins (non malignes). — Les cellules, provenant des lignées non cancéreuses, forment de minuscules agrégats atteignant leur taille maximale au bout de 48 h. A peine visibles à l'œil nu, ces agrégats se présentent sous la loupe binoculaire comme des amas grossièrement arrondis, constitués d'un petit nombre de cellules se désagrégeant d'ailleurs facilement lorsqu'on agite tant soit peu la fiole (*fig.* 1). L'examen microscopique révèle que, seul, un faible pourcentage de cellules cultivées se groupe en amas, les autres demeurant isolées et dispersées dans le milieu de culture.

Cellules cancéreuses. — Très différent est l'aspect d'agrégats formés par les cellules malignes. Assez rapidement on voit se constituer des amas cellulaires serrés, dont les dimensions augmentent progressivement. En 48 h, les agrégats atteignent la taille de 0,5 à 2 mm et même davantage. Il ne reste pratiquement pas de cellules libres dans le milieu de culture. Les formations agrégées sont compactes, cohésives et résistent à la dislocation, lorsqu'elles sont soumises à des traitements mécaniques divers.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Aspect de cellules du clone N_2 (cellules non malignes) au 6e jour de la culture (photographie grossie 51 fois). Minuscules agrégats de cellules. La majorité des cellules sont dispersées et isolées.

Fig. 2. — Aspect des agrégats formés par les cellules du clone N_1 (cellules hautement malignes) au 4e jour de la culture (photographie grossie 51 fois). A côté des agrégats de taille moyenne ($\pm$ 0,25 mm) on voit des organoïdes volumineux, oblongs, de 2 à 3 mm. On n'observe pratiquement pas de cellules isolées dans le milieu de culture.

Fig. 3. — Aspect des agrégats obtenus en culture avec le clone cellulaire hybride M_6 de Barski après 48 h de culture (photographie grossie 51 fois). Agrégats arrondis de 0,25 mm de diamètre environ (moyenne de 20 mesures), compacts et serrés. Pas de cellules libres dans la culture.

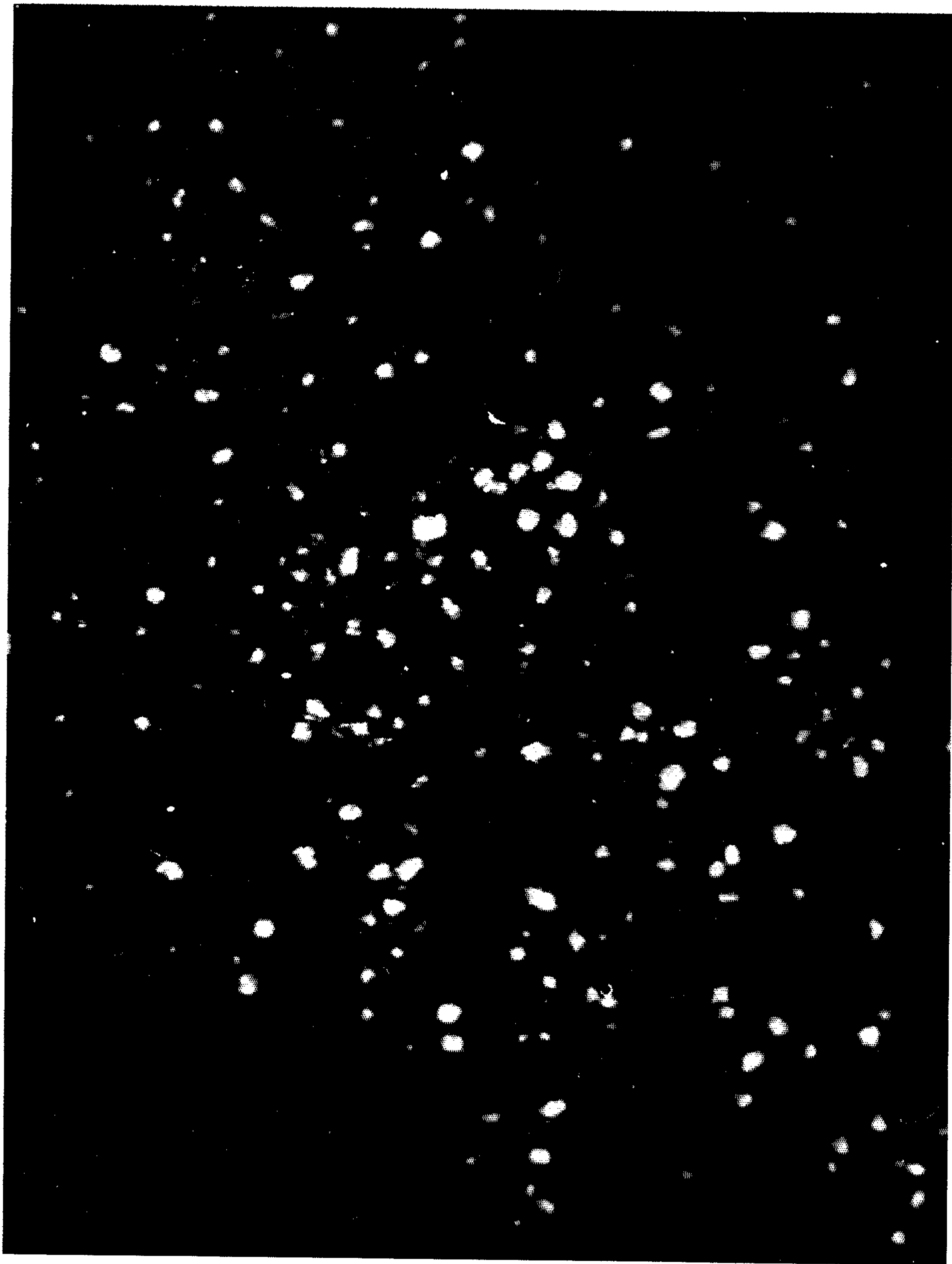


Fig. 1.



Fig. 2.

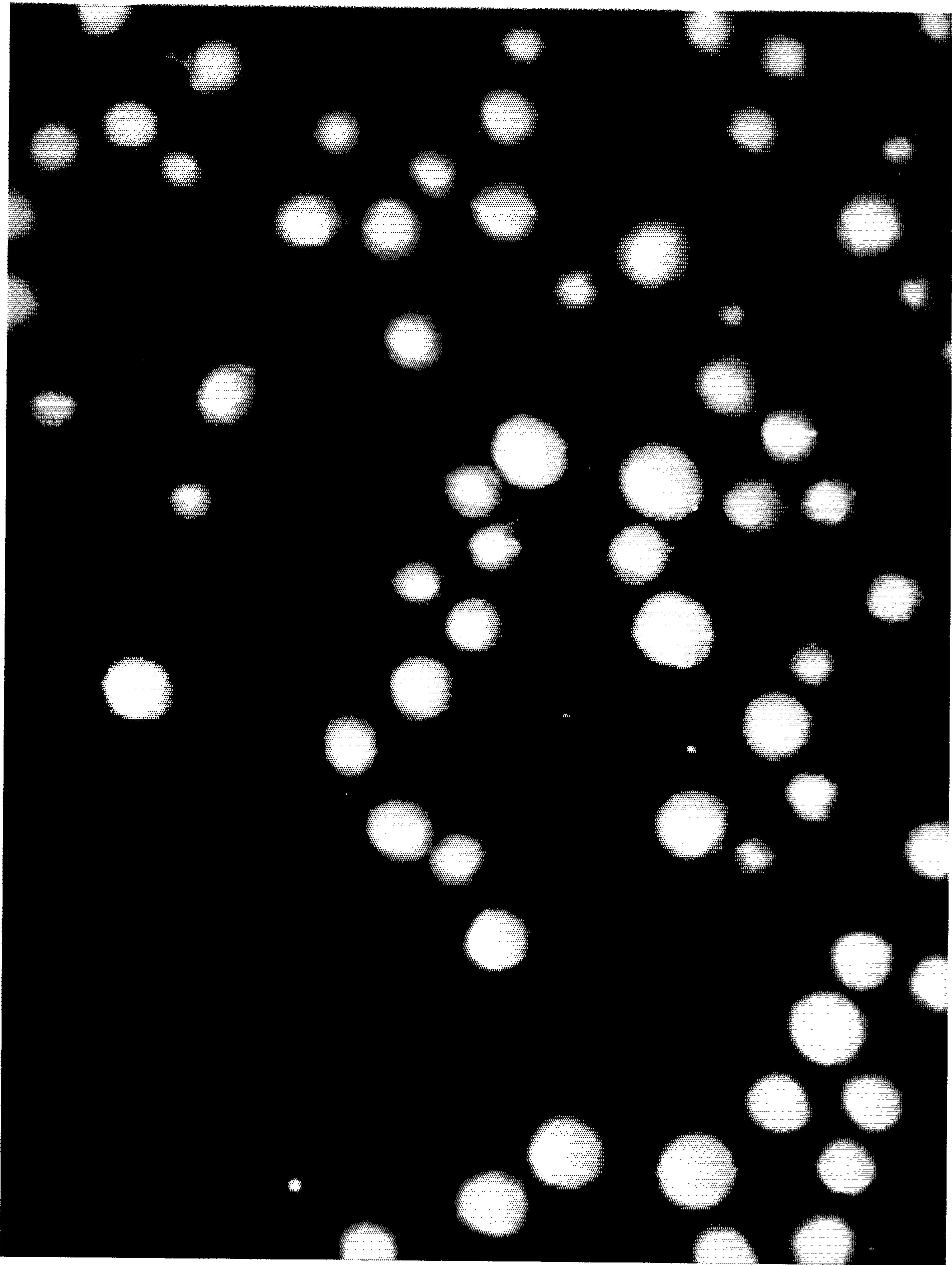


Fig. 3.

La taille et la forme des agrégats varient selon les souches de cellules et l'âge de la culture. Les cellules du clone N_1 forment, à côté d'agrégats cellulaires de taille moyenne (de 0,25 mm environ) de gros organoïdes d'une taille de 2 mm et plus, ayant un aspect sphérique ou oblong (*fig.* 2).

Les cellules du clone hybride M_6 s'agrègent rapidement et constituent, au bout de 48 h, des formations grossièrement sphériques de 0,2 à 0,4 mm de diamètre (*fig.* 3). Il en est de même des cellules embryonnaires de Rat, rendues cancéreuses par le virus de Rous (lignée TC_4).

B. *Modalités de migration, en culture stationnaire, de cellules témoins et de cellules cancéreuses à partir d'agrégats.* — Lorsqu'on dépose sur les boîtes de Pétri des agrégats obtenus comme indiqué plus haut, et qu'on observe leur développement ultérieur, on constate des différences constantes entre les cultures de cellules non malignes et les cultures de cellules cancéreuses. Les cellules non malignes abandonnent rapidement la colonie agrégée, migrent dans toutes les directions en un seul plan et forment rapidement un tapis monocellulaire qui, par son aspect, reproduit fidèlement la culture cellulaire d'origine. Cet aspect contraste avec celui des colonies formées par les agrégats de cellules cancéreuses. Ici, l'agrégat reste compact et serré et constitue le noyau central à partir duquel les cellules migrent radialement pour former une couronne où, à côté des cellules isolées, on observe de nombreux petits amas cellulaires « en mottes ».

Discussion. — Si la propriété des cellules embryonnaires de s'agréger et de reformer des structures multicellulaires a été mise en évidence il y a déjà quelques années [(2), (3)], ce n'est que tout récemment qu'un phénomène similaire a été observé avec les cellules de Mammifères cultivées *in vitro* (4).

Les résultats rapportés dans cette Note montrent clairement qu'à cet égard les cellules cancéreuses ont un comportement très différent des cellules non malignes de même origine.

Cette observation a été faite avec deux souches de cellules différentes et l'on peut supposer qu'il s'agit d'un phénomène général.

Les cellules non malignes ne forment que de minuscules grappes de quelques cellules, peu cohésives, qui se désagrègent facilement lors de la moindre agitation du milieu de culture. Par contre, les cellules cancéreuses forment rapidement des organoïdes multicellulaires, volumineux et compacts. La cohésion cellulaire est forte. Le volume et la forme des agrégats varient selon la souche de la cellule maligne, l'âge de la culture, le système d'agitation, etc.

Nous avons ainsi noté que les cellules hautement malignes, dérivées du clone N_1, ont tendance à former, dans les mêmes conditions expérimentales, des agrégats nettement plus volumineux que les cellules hybrides, issues du clone M_6, dont le potentiel cancérigène est sensiblement du même ordre. Il en est de même des cellules embryonnaires de Rat infectées avec

le virus de Rous et devenues ainsi tumorigènes pour cette espèce animale (souche CT_4 de Rothschild et Febvre) ([5]).

L'intérêt de nos observations réside dans le fait que l'étude comparative a été menée sur des clones cellulaires qui, en fait *dérivent de mêmes souches d'origine*, et dont l'âge et le rythme de multiplication, à l'intérieur des souches, sont pratiquement similaires. Une telle étude n'a jamais été faite à notre connaissance.

Dans quelle mesure peut-on établir une corrélation précise entre le potentiel de malignité d'un clone cellulaire et son aptitude à former des agrégats multicellulaires ? Il est encore impossible de répondre à cette question, car on ignore tout de la nature des forces intercellulaires qui sont à l'origine du phénomène d'agrégation. Il faut chercher l'explication de ce phénomène soit dans les propriétés métaboliques particulières des cellules cancéreuses, soit dans la nature d'une substance qu'elles secrètent et accumulent à leur surface.

Quel que soit le mécanisme réel de ce phénomène, les résultats de nos observations mettent en évidence une propriété particulière de la cellule maligne, qui, si elle est générale, présente un intérêt certain. Les recherches en cours ont pour objectif de préciser la spécificité, la signification et le mécanisme de ce phénomène.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de MM. G. Brouty-Boyé et M. Depardieu. Il a été réalisé avec une subvention de l'I.N.S.E.R.M. (U 47).

(2) A. S. G. Curtis, *Amer. Naturalist*, 94, 1960, p. 37.
(3) A. Moscona, *Exper. Cell Research*, 22, 1961, p. 455.
(4) M. Moskovitz, *Nature* (London), 203, 1964, p. 1233.
(5) L. Rothschild et H. Febvre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3530.
(6) K. K. Sanford, G. P. Likely et W. R. Earle, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, 1954, p. 215.
(7) G. Barski, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1186.
(8) Agitateur modèle G 76-10-25 New Brunswick Scientif. Cy, New Brunswick, U. S. A.

(*Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France, Paris, Service de Cytobiologie de l'Institut de Recherches sur le Cancer,* et *Laboratoire de Culture des tissus et de Virologie, Institut Gustave Roussy, Villejuif.*)

CANCÉROLOGIE. — *Action de champs électromagnétiques sur les greffes de la tumeur* T 8 *chez le Rat.* Note (*) de MM. **Marcel-René Rivière, Antoine Priore, Francis Berlureau, Maurice Fournier** et **Maurice Guérin**, présentée par M. Robert Courrier.

Des rats porteurs de la tumeur T 8, soumis à l'action de champs électromagnétiques à différents stades du développement de la greffe présentent, lorsque le traitement est appliqué à des doses suffisantes, une régression complète de la tumeur et la disparition des métastases qui l'accompagnent habituellement.

Depuis fort longtemps déjà, des agents physiques variés ont été expérimentés sur un grand nombre de tumeurs animales, afin de constater leur effet sur le développement de ces néoplasmes. Cependant les champs électromagnétiques n'ont pratiquement jamais fait l'objet de recherches de cet ordre. En possession d'un appareillage mis au point par l'un de nous (A. Priore), nous nous sommes adressés à une tumeur maligne transplantable du rat et nous avons fait agir des champs électromagnétiques avec des intensités variables, à différents temps d'évolution de la greffe. Ce sont les résultats obtenus que nous rapportons ici.

Matériel et Méthode. — L'appareil employé au cours de ces essais est un générateur de champs magnétiques superposés, ayant une longueur d'onde comprise entre 3 et 80 cm, et associés à un système d'ondes oscillantes à basse et haute fréquence. L'ensemble est dirigé dans un tube tournant à effluves dans des champs électromagnétiques unidirectionnels à intensité variable, et modulés à une longueur d'onde comprise entre 1 et 18 m. L'intensité maximale du rayonnement électromagnétique atteint actuellement 620 gauss [1].

La tumeur ayant servi pour ces expériences est la tumeur utérine T 8 de Guérin [2]. Il s'agit d'un épithélioma atypique qui s'accompagne dans tous les cas de métastases ganglionnaires, intéressant non seulement les ganglions superficiels, mais aussi les ganglions profonds. La réussite des greffes est presque régulièrement de 100 %. La durée d'évolution est rapide et n'exige que de 3 à 5 semaines.

Les greffes, provenant d'une tumeur au 369e et 370e passages, sont faites dans le tissu sous-cutané de la région dorsale, sur des rats de souche Wistar. Les animaux sont scindés en plusieurs groupes de 12 rats chacun. 24 rats greffés servent de témoins.

Le traitement institué débute à des périodes plus ou moins proches du moment où est effectuée la greffe. Nous avons ainsi traité des animaux 2, 6, 10 et 14 jours après l'implantation du greffon tumoral.

Les champs électromagnétiques utilisés sont de deux intensités, l'une de 300 gauss, l'autre de 620 gauss.

Les temps d'exposition dans ces champs sont eux aussi variables. Ainsi les rats sont soumis à une irradiation durant 10, 20, 40, jusqu'à 90 mn suivant les lots.

Le traitement est arrêté selon les cas soit 25 jours, soit 37 jours après son début.

Résultats. — Nous examinerons les observations enregistrées, d'une part en fonction de l'intensité des champs électromagnétiques utilisés, d'autre part en fonction du temps d'exposition des animaux dans ces champs.

Les rats témoins greffés avec la tumeur T 8 qu'on laisse évoluer normalement meurent après 3 semaines, entre le 22e et le 30e jour.

Les rats dont le traitement débute 2 jours après la mise en place de la greffe et qui sont placés dans un champ électromagnétique de 300 gauss durant 20 ou 40 mn quotidiennement arrivent tous à une stérilisation du greffon. Les rats greffés dans les mêmes conditions et irradiés à 620 gauss pendant 10, 20 ou 40 mn sont eux aussi guéris.

Lorsque le traitement est commencé 6 jours après la greffe, à une intensité de 300 gauss durant 20 ou 40 mn chaque jour, on aboutit à la disparition des tumeurs. De même, lorsque l'intensité employée est de l'ordre de 620 gauss et cela quotidiennement pendant 10, 20 ou 40 mn, la croissance des tumeurs est stoppée et celles-ci régressent complètement.

Les animaux soumis 10 jours après la greffe à l'action des champs électromagnétiques d'une intensité de 620 gauss, voient disparaître leurs tumeurs et les métastases ganglionnaires qui à cette date avaient commencé à se développer.

Enfin, lorsque le traitement est entrepris 14 jours après la greffe, les rats placés dans un champ électromagnétique de 620 gauss durant un temps d'exposition quotidien de 40 mn, présentent des tumeurs et des métastases qui continuent à croître presque normalement. Ces animaux meurent entre le 28e et le 35e jour, qui suivent l'implantation du fragment tumoral. Au contraire, si les rats sont maintenus dans ce champ 90 mn tous les jours, les tumeurs et les métastases disparaissent totalement.

La régression et la disparition des tumeurs et des métastates ont été observées uniquement du point de vue macroscopique, puisque nous voulions constater l'effet final du traitement. Ainsi dans le dernier lot traité 14 jours après la greffe, la régression de la greffe commence 5 jours après le début du traitement; 12 jours après, on ne trouve plus de trace palpable de la tumeur greffée, ni des métastases ganglionnaires. Des études histologiques sont nécessaires à entreprendre pour se rendre compte des phénomènes qui se passent au niveau des tissus cancéreux au cours du processus régressif.

On doit signaler que les traitements appliqués ne paraissent pas produire de réactions secondaires, tous les animaux montrant un état général absolument satisfaisant. Enfin, chez tous les rats ainsi traités, il n'existe aucune récidive 3 mois après l'arrêt du traitement.

Discussion. — Sur le vu des résultats obtenus, il apparaît donc qu'un traitement par des champs électromagnétiques, tels qu'ils sont produits par l'appareil employé, est à même, non seulement d'enrayer le développement de la tumeur T 8 greffée, mais encore de la faire régresser totalement et d'obtenir ainsi une guérison complète des animaux. La tumeur T 8 a servi fréquemment de matériel expérimental pour des essais thérapeutiques variés, par agents chimiques ou par agents physiques, en particulier au moyen des rayons X, sans que des faits vraiment convaincants aient été apportés (3).

Comme pour tous les agents physiques employés, deux facteurs semblent avoir une influence prépondérante, à savoir l'intensité des champs électromagnétiques et le temps d'exposition sous ces champs.

En effet, il ne fait aucun doute que l'intensité des champs électromagnétiques joue un rôle primordial, comme il était logique de le prévoir. Ainsi avec une intensité de 620 gauss, on obtient d'emblée des résultats beaucoup plus démonstratifs que ceux observés avec une intensité diminuée de moitié. La régression des tumeurs est alors plus rapide et de ce fait l'interruption du traitement est rendu possible beaucoup plus tôt.

Malheureusement, la puissance de notre appareil étant restreinte, il a fallu se résoudre à faire varier le facteur temps, et là aussi, la durée d'exposition aux champs électromagnétiques étant plus élevée, les résultats enregistrés sont d'autant plus favorables. Nous avons vu que pour un traitement commencé 14 jours après la greffe, la guérison des animaux intervenait généralement pour une même intensité lorsque le temps d'irradiation atteignait 90 mn, alors que pour 40 mn les effets des champs électromagnétiques s'avéraient impuissants à faire régresser les tumeurs.

On peut se demander si l'intensité augmentant, on arriverait à des constatations identiques avec des temps d'exposition plus faibles et des séances plus espacées. Seules des recherches complémentaires pourront répondre à ces questions.

Un certain nombre d'autres expériences sont en cours, effectuées sur diverses tumeurs transplantées et des tumeurs spontanées, dont les résultats seront publiés prochainement. Cependant, d'ores et déjà, il ressort de ces premières observations que l'effet des champs électromagnétiques employés peut conduire à des données extrêmement intéressantes du point de vue du comportement biologique des greffes et comme action thérapeutique sur les tumeurs expérimentales.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) La description détaillée de cet appareil fera l'objet d'une Communication ultérieure. Le principe physique a du reste fait l'objet d'un brevet (PV 899-414).

(2) M. Guérin et P. Guérin, *Bull. Assoc. franç. ét. Cancer*, 23, 1934, p. 632.

(3) J. Jacquet, P. Jacob, S. Abbatucci et G. Letourneur, *Bull. Assoc. franç. ét. Cancer*, 48, 1961, p. 412.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale,*
Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine
et *Laboratoire de Recherches scientifiques, Floirac-Bordeaux, Gironde.*)

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE NEUVIÈME.

COMPTES RENDUS
DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 259.

JUILLET-DÉCEMBRE 1964.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Topologie.

Analyse mathématique.

Géométrie.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

GROUPE 3 :

ASTRONOMIE.

Astronomie.

GROUPE 4 :
PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Mécanique statistique.

Relativité.

Physique théorique.

GROUPE 5 :

PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE. I.

Chaleur.

Optique.

GROUPE 6 :

PHYSIQUE. II.

Physique atomique.

Physique moléculaire.

Optique quantique.

Physique des radiations.

Physique des solides.

Mécanique corpusculaire.

Physique corpusculaire.

GROUPE 7 : CHIMIE PHYSIQUE.

Chimie physique.

GROUPE 8 : CHIMIE.

Chimie théorique.

Chimie organique.

GROUPE 9 :

MINÉRALOGIE, GÉOLOGIE, PALÉONTOLOGIE, PÉDOLOGIE.

Minéralogie.

Géologie.

GROUPE 10 :

GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION, PHYSIQUE DU GLOBE.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Biologie végétale.

Phytogénétique.

Écologie végétale.

GROUPE 12 :
ZOOLOGIE
ET BIOLOGIE ANIMALE.

Anthropologie.

Zoologie.

Morphologie.

Physiologie.

Biologie.

Génétique.

GROUPE 13 :

BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Génétique physiologique.

Chimie biologique.

Chimie végétale.

Pharmacologie.

Immunologie.

GROUPE 14 :

PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Ouvrages.

Présentations.

Prix et subventions attribués.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

B

E

I

O

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
Quai des Grands-Augustins, 55.
169054-66

Imprimé en France.